



Flots microscopiques et mécanisme de la diffusion en phase liquide

Dominika Lesnicki

► To cite this version:

Dominika Lesnicki. Flots microscopiques et mécanisme de la diffusion en phase liquide. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066256 . tel-01237613

HAL Id: tel-01237613

<https://theses.hal.science/tel-01237613>

Submitted on 3 Dec 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur

de l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE

Présentée par

Dominika LESNICKI

Flots microscopiques et mécanisme de la diffusion en phase liquide

Thèse dirigée par Rodolphe VUILLEUMIER

préparée au Pôle de Physico-Chimie Théorique UMR 8640
PASTEUR et dans l'École Doctorale 388

soutenue publiquement le **25 septembre 2015**,
devant le jury composé de :

| | | |
|----------------------|------------------------|---------------------------------|
| <i>Rapporteurs :</i> | Tony LELIÈVRE | - Pr. École des Ponts ParisTech |
| | Jean-François DUFRÊCHE | - Pr. U. Montpellier 2 |
| <i>Examineurs :</i> | Lydéric BOCQUET | - D.R. ENS |
| | Bernard ROUSSEAU | - Dr. U. Paris Sud |
| | Giovanni CICCOTTI | - Pr. U. Rome 'La Sapienza' |
| | Emmanuel TRIZAC | - Pr. U. Paris Sud |

Résumé : Le manuscrit de thèse se propose de concilier les points de vue développés par les théories microscopiques et la théorie hydrodynamique sur la diffusion. Nous testons les hypothèses hydrodynamiques et tentons d'obtenir une reformulation de celles-ci à partir d'arguments microscopiques. En particulier, pour un fluide laminaire visqueux, la force exercée sur une particule sphérique ou encore le champ de vitesse autour d'une particule sphérique en mouvement, respectivement décrits par la force de Basset-Boussinesq et la solution de Stokes, seront l'objet de notre investigation. Leurs formes sont-elles pertinentes à l'échelle microscopique ? Si oui, comment peut-on les exprimer à l'échelle moléculaire ? Pour ce faire, nous avons réalisé des simulations moléculaires et basé notre développement à l'aide de la théorie de Mori-Zwanzig qui nous donne des relations exactes microscopiques. Dans un premier temps, nous étudions l'évolution des fluctuations de la particule afin d'interpréter le comportement aux temps longs et réalisons le lien avec l'inertie, la diffusion et l'hydrodynamique. Puis nous proposons une nouvelle approche pour extraire le flot microscopique de fluides Lennard-Jones ou granulaires afin de le comparer directement aux solutions hydrodynamiques, ce qui nous permet d'étudier les conditions aux bords. Nous avons pu développer une expression analytique pour les conditions aux bords du flot où les fluctuations jouent un rôle clef. A l'aide des outils d'analyse développés, nous pouvons aussi investiguer le couplage entre le mouvement translationnel et rotationnel. Enfin nous étendons notre analyse à des systèmes tels que les ions aqueux et l'eau surfondue.

Mots clés : Diffusion, hydrodynamique généralisée, noyau de Mori-Zwanzig, conditions aux bords, dynamique moléculaire

Microscopic flows and mechanism of diffusion in liquid phase

Abstract : This work proposes to reconcile the points of view developed by microscopic theories and hydrodynamics on diffusion. We test the hydrodynamics hypothesis and try reformulate them from microscopic arguments. In particular, for a laminar viscous liquid, the exerted force on a spherical particle or the velocity field around the spherical particle with a prescribed velocity, respectively described by the Basset-Boussinesq force and the Stokes flow, will be the object of our investigation. Is their form relevant at microscopic scale? If so, how can we express them at the molecular scale? To do so, we realized molecular simulations and based our developement thanks to the Mori-Zwanzig theory which gives us exact microscopic relations. Initially, we study the evolution of fluctuations of the particle in order to interpret the behaviour at long times and link it with inertia, diffusion and hydrodynamics. Then we propose a novel approach to extract the microscopic flow of Lennard-Jones or granular fluids in order to compare it directly with the hydrodynamic solutions, which allows us to study boundary conditions. We were able to develop an analytical expression for boundary conditions of the flow where fluctuations play a key role. Thanks to our developed analysis tools, we also investigate the coupling between the translationnal and rotationnal movement. Finally, we extend our investigation to more realistic fluids such as aqueous solutions and water.

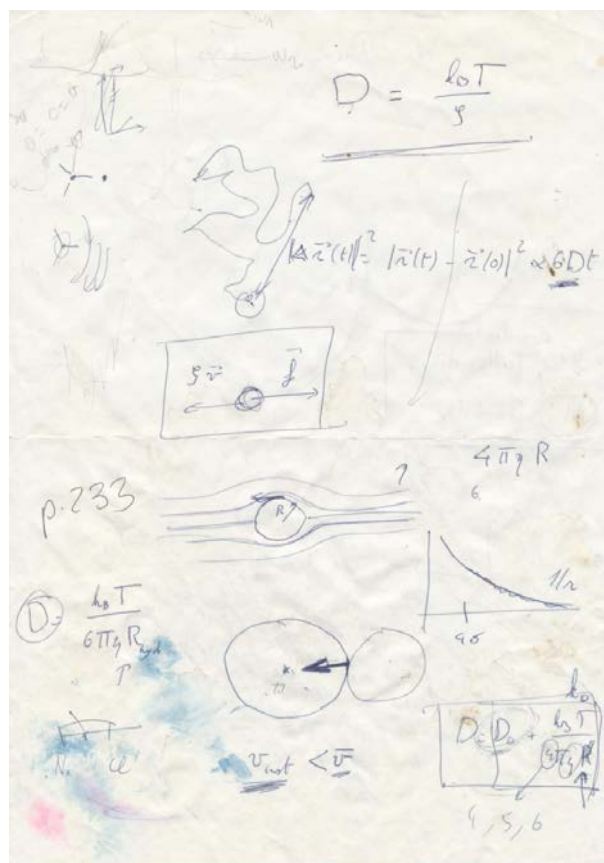
Keywords : Diffusion, generalized hydrodynamics, Mori-Zwanzig kernel, boundary conditions, molecular dynamics

Remerciements

J'adresse mes remerciements en premier lieu aux personnes ayant accepté d'évaluer ce travail de thèse. Merci à Jean-François Dufrêche et Tony Lelièvre qui m'ont fait l'honneur de rapporter le présent manuscrit. Merci également à Lydéric Bocquet, Giovanni Ciccotti, Bernard Rousseau et Emmanuel Trizac d'avoir pris part au jury de cette thèse.

Je remercie également Ludovic Jullien, directeur de l'UMR 8640 PASTEUR, qui m'a permis d'effectuer ce travail dans un environnement de grande qualité.

Toute ma gratitude revient à mon directeur de thèse, Rodolphe Vuilleumier, pour m'avoir apporté cette formation scientifique tout au long de ma scolarité à l'ENS mais surtout durant cette thèse, pour sa bienveillance, son enthousiasme et la confiance qu'il m'a accordé. Je ne peux m'empêcher d'ajouter ici ses notes de notre première discussion au sujet de cette thèse qui m'aura tenue en haleine trois années durant. Ces notes sont le commencement de discussions cognitives et épanouissantes.



Je souhaite également remercier les différents membres du pôle de physico-chimie théorique que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces trois années, tout particulièrement, Julien Beutier, avec qui j'ai partagé cette aventure scientifique.

Ces trois années ont également été pour moi l'occasion d'enseigner. Je remercie donc mes collègues de l'Université Pierre et Marie Curie.

J'aimerais aussi remercier mes amis de l'ENS, dont mes camarades de classe du master CAPT, pour nos échanges 'divers et variés', nos débats scientifiques ou non... et nos divagations.

Enfin, je souhaite terminer par une pensée pour ceux qui me soutiennent depuis longtemps, mes parents, mes amis musiciens de la classe CHAM et mon frère qui m'a encouragé à étudier à l'ENS et distrait par ses nombreuses recommandations de lectures.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 1 |
| 1 Méthode de projection, réponse linéaire et diffusion | 5 |
| 1.1 Relations d'Einstein | 6 |
| 1.2 Théories stochastiques | 10 |
| 1.2.1 Modèle de Langevin pour le mouvement Brownien | 10 |
| 1.2.2 Équation de Langevin généralisée | 12 |
| 1.3 Théories microscopiques | 14 |
| 1.3.1 Théorie de la réponse linéaire | 14 |
| 1.3.2 Formalise de l'opérateur de projection | 17 |
| 1.3.3 Apport de Hynes : moyennes d'ensemble | 21 |
| 1.3.4 Méthode de Mazur et Oppenheim | 22 |
| 1.3.5 Noyaux de mémoire | 26 |
| 1.3.6 Approximation markovienne | 28 |
| 1.4 Conclusion | 29 |
| 2 Simulation moléculaire | 31 |
| 2.1 Dynamique Moléculaire | 33 |
| 2.1.1 Mise en oeuvre de la DM | 34 |
| 2.1.2 Algorithme | 35 |
| 2.2 Systèmes étudiés | 38 |
| 2.2.1 Fluide d'argon | 38 |
| 2.2.2 Eau | 39 |
| 2.2.3 Tétrachlorométhane et trichlorofluorométhane | 42 |
| 2.2.4 Ions aqueux | 45 |
| 2.3 Propriétés | 48 |
| 2.3.1 Propriétés statiques | 48 |
| 2.3.2 Propriétés dynamiques | 53 |
| 2.4 Conclusion | 57 |
| 3 Noyaux de mémoire | 59 |
| 3.1 Fonctions de corrélation aux temps longs | 60 |
| 3.1.1 Algorithme | 62 |
| 3.2 Force de Basset-Boussinesq | 72 |
| 3.3 Terme de masse | 73 |
| 3.4 Hydrodynamique moléculaire | 76 |
| 3.5 Fonction d'auto-corrélation des vitesses | 77 |
| 3.6 Distribution du bruit | 79 |
| 3.7 Conclusion | 80 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | Écoulement microscopique | 81 |
| 4.1 | Fonction de réponse | 83 |
| 4.2 | Réponse transitoire | 88 |
| 4.3 | Effets des fluctuations sur la description hydrodynamique | 90 |
| 4.4 | Modèle analytique pour les conditions aux bords | 95 |
| 4.5 | Interlude expérimental | 97 |
| 4.6 | Conclusion | 104 |
| 5 | Couplage rotation-translation | 105 |
| 5.1 | Fonctions de corrélations | 106 |
| 5.2 | Eau | 109 |
| 5.3 | Effet Magnus moléculaire ? | 114 |
| 5.4 | Conclusion | 115 |
| 6 | Ions aqueux et eau | 117 |
| 6.1 | Eau | 118 |
| 6.2 | Ions aqueux | 126 |
| 6.3 | Conclusion | 139 |
| | Conclusion | 141 |
| A | Annexe | 143 |
| A.1 | Propriétés de symétrie | 144 |
| A.1.1 | Champs de vecteur | 146 |
| A.1.2 | Champ tensoriel de rang 2 | 147 |
| | Bibliographie | 151 |

Introduction

Le travail scientifique [...] doit] satisfaire aux exigences d'une rupture avec toutes les images premières ou perceptives du sujet, [il doit se présenter] ensuite comme devant construire ses faits et enfin les éprouver dans l'expérience. [Ce sont] ces trois mouvements par lesquels l'épistémologie bachlardienne définit la science.

Entretien entre Pierre Bourdieu et Jean-Claude Passeron, 1966.

L'intitulé de ce manuscrit de thèse associe une caractéristique très spécifique *les flots microscopiques* et dégage un thème global *le mécanisme de la diffusion en phase liquide*. Évidemment ce travail n'est qu'une pierre à l'édifice de la tâche entamée de longue date qui vise à comprendre et exprimer quel est le mécanisme, d'un point de vue microscopique, de la diffusion d'une particule dans un liquide et pour se faire notre approche consiste à calculer des flots microscopiques. Si un caillou est placé dans une rivière, on observe un écoulement ou flot de l'eau autour de celui-ci. On connaît le mécanisme de ce phénomène et nous sommes donc en possession d'une équation, celle de Navier-Stokes, définie macroscopiquement, qui nous permet par sa résolution de reproduire ce flot, ce qui nous donne des images très réalistes dans les films d'animation. Si maintenant on observe un grain de pollen en suspension dans l'eau, celui-ci se meut dans le liquide de manière erratique. À travers ses multiples collisions avec les molécules d'eau diffuse dans le liquide. Le modèle de ce processus est celui de Stokes-Einstein qui relie le coefficient de diffusion à la force de friction hydrodynamique subie par notre grain de pollen se déplaçant dans le liquide. Bien que très efficace cette relation repose sur des arguments macroscopiques, la force considérée est la force hydrodynamique. Sa validité reste à être prouvée à l'échelle microscopique. On peut en revanche calculer des coefficients de diffusion par simulation de dynamique moléculaire mais on est rapidement confronté à des difficultés si l'on étudie le mouvement de particules dans des flots complexes. Des méthodes mixtes ont été développées dans ce sens telle que la dynamique stochastique rotationnelle [1] mais celle-ci nécessite une connaissance du couplage entre le déplacement de la particule et le flot. De même le transport de particules dans des systèmes nanofluidiques demande de connaître le couplage entre diffusion, hydrodynamique et conditions aux bords. Nous allons dégager des caractéristiques de la diffusion de particules microscopiques et tester les modèles théoriques sur des cas particuliers limites où des ingrédients de ces modèles non-identifiables a priori peuvent être explicités à l'aide de simulations moléculaires. Ainsi ce manuscrit de thèse propose de concilier les points de vue développés par les théories microscopiques et la théorie hydrodynamique. Nous testons les hypothèses hydrodynamiques et tentons d'obtenir une reformulation de celles-ci à partir d'arguments microscopiques. Notre approche consiste à calculer à partir d'un formalisme microscopique des fonctions de réponses, qui vont s'avérer être des fonctions de corrélation spécialement construites. Nous emploierons pour cela des simulations de dynamique moléculaire classique. Nous pourrions ainsi avoir une compréhension du flot à l'échelle microscopique, ce qui nous permettra ponctuellement de remonter vers des modèles analytiques.

Afin de mettre en perspective notre approche, il est nécessaire d'exposer les acquis et méthodes disponibles pour étudier le phénomène de diffusion en phase liquide. Les théories existantes à ce jour sont nombreuses et adoptent des points de vue variés. Sans être exhaustive, les théories et méthodes exposées doivent permettre de comprendre ce travail de thèse. Celles-ci sont regroupées sur la figure 2 de manière à refléter les différents niveaux de description et leurs connexions qui seront expliquées tout au long du chapitre 1. Le diagramme est construit afin

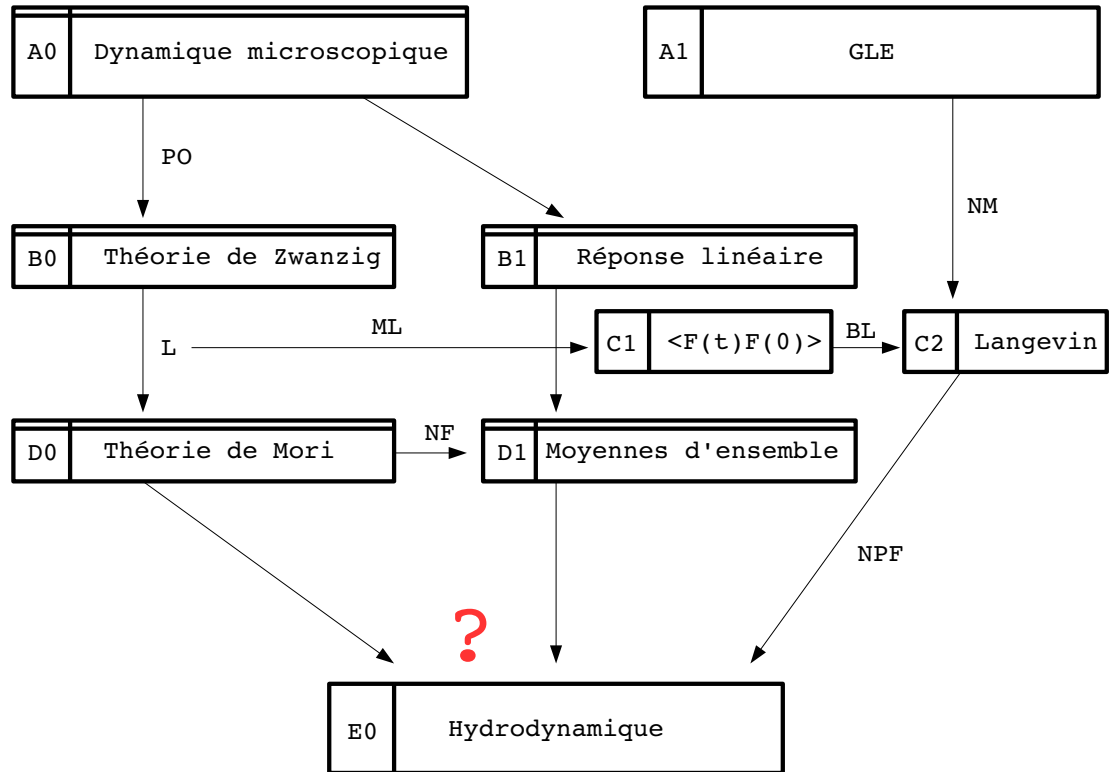


FIGURE 2 – Diagramme des différents niveaux de description et de leurs connexions dont la description est donnée dans le corps du texte.

de mettre en évidence le caractère hiérarchique des différentes théories : plus on descend plus on perd les détails microscopiques, plus on se place à droite et plus on a construit des approximations. Ainsi est placé en haut à gauche la théorie microscopique (A0) exacte¹ à partir de laquelle on peut passer à un niveau de description macroscopique en utilisant la méthode des opérateurs de projection (PO) pour arriver à la théorie de Zwanzig (B0) et sa version linéarisée (L) qui est la théorie de Mori (D0). Cette branche développe des théories exactes (signalées par une double barre) mais on peut aussi utiliser des théories qui font appel à des approximations. Ces approximations peuvent se révéler utiles telle que la théorie de la réponse linéaire (B1) couplée avec des moyennes d'ensemble (D1). Celles-ci réalisées judicieusement nous donnent un bagage statistique pour étudier les phénomènes de transport irréversibles non loin de l'équilibre. En parallèle, à droite sur le diagramme, sont placées les théories stochastiques. Partant de l'équation de Langevin Généralisée (A1), en négligeant les effets de mémoire (NM), on arrive à l'équation de Langevin (C2) qui nous mène à l'hydrodynamique si l'on néglige les

1. du moins considérée comme telle ici

fluctuations de la particule (NPF). On peut obtenir (C2) de manière transverse à partir des relations exactes en considérant la particule lourde (ML) et en réalisant la limite Brownienne (BL). Ce qui est proposé dans ce manuscrit, c'est de réaliser la connexion vers l'hydrodynamique là où les interrogations subsistent.

Pour cela nous allons nous focaliser sur deux axes d'étude principaux :

- Au chapitre 3, on s'intéresse plus particulièrement à l'évolution des fluctuations de la particule. Le mouvement de la particule déclenche des modes hydrodynamiques dans le fluide qui induisent des effets inertiels et de mémoire dans la force subie par la particule diffusive. Ces effets sont habituellement négligés. Nous voulons ici caractériser ces effets à l'échelle moléculaire.
- Au chapitre 4, on étudie l'environnement autour d'une particule diffusive grâce à l'extraction de flots. Nous comparons ce flot avec le modèle hydrodynamique et caractérisons les conditions aux bords du flot à l'échelle moléculaire. De nouveau, les effets de fluctuation de la particule diffusive seront pris en compte.

Avant de présenter ces deux axes d'étude, le chapitre 2 est dédié aux simulations de dynamique moléculaire à partir desquelles notre analyse est réalisée. La simulation numérique nous sert d'expérience à partir de laquelle on peut construire des modèles. Ainsi ce chapitre peut être considéré comme une boîte à outils pour les chapitres suivants et peut très facilement être passé en première lecture. Enfin les deux derniers chapitres plus succincts sont basés sur les outils d'analyses construits aux chapitres précédents mais appliqués à des systèmes ou phénomènes plus complexes. Alors que l'on s'est limité à l'étude de la diffusion translationnelle, on peut aller plus loin et étudier le couplage entre des mouvements de translation et de rotation, ce qui sera réalisé au chapitre 5. Enfin, le but de ce travail est de développer des outils qui seront utiles pour des applications à des systèmes d'intérêt, au-delà des systèmes modèles. Aussi, allons-nous faire un pas en ce sens au chapitre 6 où on étudie des systèmes tels que l'eau ou des ions aqueux.

Méthode de projection, réponse linéaire et diffusion

*Le savant doit ordonner;
on fait la science avec des faits comme une maison avec des pierres;
mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierre.*

Henri Poincaré, La science et l'hypothèse.

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1.1 | Relations d'Einstein | 6 |
| 1.2 | Théories stochastiques | 10 |
| 1.2.1 | Modèle de Langevin pour le mouvement Brownien | 10 |
| 1.2.2 | Équation de Langevin généralisée | 12 |
| 1.3 | Théories microscopiques | 14 |
| 1.3.1 | Théorie de la réponse linéaire | 14 |
| 1.3.2 | Formalise de l'opérateur de projection | 17 |
| 1.3.3 | Apport de Hynes : moyennes d'ensemble | 21 |
| 1.3.4 | Méthode de Mazur et Oppenheim | 22 |
| 1.3.5 | Noyaux de mémoire | 26 |
| 1.3.6 | Approximation markovienne | 28 |
| 1.4 | Conclusion | 29 |

1.1 Relations d'Einstein

Einstein [2], à partir d'un raisonnement original qui combine la théorie hydrodynamique de Stokes fondée sur l'hypothèse que le liquide est un milieu continu et la théorie cinétique de la chaleur pour les liquides, proposa une étude sur le mouvement erratique des particules en suspension dans un fluide, nommé mouvement brownien, qui allait permettre à Perrin de déterminer expérimentalement la valeur de la constante d'Avogadro. Einstein imagine que les particules en suspension sont soumises à une force externe \mathbf{F} , dont la nature n'est pas explicitée, qui dépend éventuellement de leurs positions mais pas du temps. En se mouvant dans le fluide sous son influence, chaque particule subit une force de résistance de friction visqueuse qui amène la particule à une vitesse limite $\mathbf{u} = \mathbf{F}/\zeta$, où ζ est le coefficient de friction visqueuse de chaque particule en suspension. Il en résulte à l'équilibre un flux de particules qui est compensé par le flux de diffusion, lié au gradient de concentration

$$\frac{n\mathbf{F}}{\zeta} - D\nabla n = 0 \quad (1.1)$$

où n est le nombre de particules en suspension par unité de volume et D le coefficient de diffusion.

D'autre part, il utilise la loi de Van't Hoff qui exprime l'identité pour des solutions diluées entre la pression exercée sur des parois semi-perméables par des molécules en solution et la pression partielle exercée par un gaz pour définir une surpression, dite pression osmotique, due aux molécules en solution et qui obéit donc à la loi des gaz parfaits. Il affirme que celle-ci peut s'appliquer aux particules en suspension. Ainsi il montre que la somme des forces extérieure et osmotique par unité de volume s'annule

$$n\mathbf{F} - \frac{RT}{\mathcal{N}}\nabla n = 0 \quad (1.2)$$

où \mathcal{N} est la constante d'Avogadro, T la température et R la constante des gaz parfaits. En comparant les équations (1.1) et (1.2), il vient

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (1.3)$$

On obtient une relation pour le coefficient de diffusion qui est la première relation historique de fluctuation-dissipation. En particulier, si l'on suppose que les particules en suspension sont toutes des sphères de rayon R , on peut utiliser la relation de Stokes qui donne le coefficient de friction ζ d'une sphère plongée dans un fluide continu de viscosité η , on déduit

$$D = \frac{k_B T}{c\pi\eta R} \quad (1.4)$$

où c est un coefficient qui dépend des hypothèses considérées à la surface de la sphère du champ de vitesse créé par le fluide. Si les conditions aux bords sont non-glissantes, la vitesse du fluide est considérée partout égale à la vitesse \mathbf{u} qui est celle de la sphère de rayon R en mouvement de le fluide visqueux. Si les conditions aux bords sont glissantes, la composante normale de la vitesse du fluide est prise égale à la composante normale de \mathbf{u} , ce qui exprime la condition d'impénétrabilité de la sphère et la force tangentielle qui agit sur la sphère est considérée comme nulle. A partir d'une de ces conditions, le tenseur des contraintes à la surface est obtenu en résolvant l'équation de Navier-Stokes linéarisé en considérant que la vitesse du fluide est nulle à une distance infinie de la sphère. Enfin la force de friction peut être calculée en intégrant sur toute la sphère le tenseur des contraintes. On obtient $c = 6$ et 4 , respectivement pour le cas non-glissant et glissant. Il est important de noter ici que les conditions aux bords considérées sont de nature macroscopique.

Einstein complète ces résultats par des considérations d'essence mathématique et probabiliste. Considérons un ensemble de particules dont les positions initiales sont $\{\mathbf{r}_i(0)\}$, celles-ci diffusent au cours du temps t aux positions $\{\mathbf{r}_i(t)\}$. La densité de probabilité de trouver une particule donnée à la position \mathbf{r} au temps t , est donnée par la solution de l'équation de diffusion. Ainsi il évalue la valeur moyenne du carré du déplacement et la relie au coefficient de diffusion aux temps longs

$$D = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (1.5)$$

où la moyenne $\langle \cdot \rangle$ est prise sur les conditions initiales. Ce résultat est une relation caractéristique d'une 'marche aléatoire', où la valeur moyenne du carré du déplacement du marcheur devient une fonction linéaire du temps après un nombre assez grand de pas aléatoires. La relation entre 'marche aléatoire' et mouvement brownien est établie par Smoluchowski [3,4]. Son approche ne repose pas sur le concept d'une particule brownienne entrant en collisions dans un liquide mais utilise un point de vue de thermodynamique plus général où l'événement de collision est traité comme un événement aléatoire semblable à un jeu de pile ou face. Il est important de remarquer que la relation (1.5) implique de prendre la limite thermodynamique avant

de prendre la limite $t \rightarrow +\infty$. Pour un système de volume fini V , le coefficient de diffusion est strictement nul étant donné que le maximum de la valeur moyenne du carré du déplacement est de l'ordre de $V^{2/3}$. En pratique, le rapport dans le membre de droite dans la relation (1.5) atteint un plateau à des temps bien plus courts que ceux requis pour la particule diffusante d'atteindre les bords du système. Ainsi c'est la valeur de ce plateau qui permet de définir le coefficient de diffusion pour un système de taille finie.

Une autre relation équivalente peut-être déduite pour le coefficient de diffusion. En utilisant l'identité pour une particule marquée

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \int_0^t \mathbf{v}(t') dt' \quad (1.6)$$

on trouve

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \mathbf{v}(t') \mathbf{v}(t'') \rangle \quad (1.7)$$

$$= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \mathbf{v}(t' - t'') \mathbf{v}(0) \rangle \quad (1.8)$$

$$= 2 \int_0^t (t - t') \langle \mathbf{v}(t') \mathbf{v}(0) \rangle dt' \quad (1.9)$$

en utilisant la propriété de stationnarité de la fonction de corrélation et en appliquant un changement de variable. En insérant (1.9) dans la relation d'Einstein (1.5) et se rappelant que cette dernière s'applique seulement aux temps longs, on obtient

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle dt \quad (1.10)$$

L'équation (1.10) est un exemple typique de formule de Green-Kubo [5–8] qui est une classe de relations où les propriétés dynamiques macroscopiques apparaissent écrites comme l'intégrale sur le temps de fonctions de corrélation microscopiques. Aux temps longs comparés au temps de relaxation microscopique, les vitesses initiales et finales sont complètement décorréliées. Ainsi lorsque $t \rightarrow +\infty$, $\langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(0) \rangle = 0$. Jusque dans les années 60, il était généralement admis que la fonction d'auto-corrélation des vitesses, au moins loin du point critique, décroît exponentiellement ce qui était prédit par les équations linéarisées de Boltzmann [9], les équations de Fokker-Planck [10] encore celle d'Enskog. Alder et Wainwright, pionniers dans le domaine de la simulation de dynamique moléculaire, ont étudiés le comportement aux temps longs de la fonction d'auto-corrélation des vitesses sur un modèle de disques ou sphère durs. Contrairement aux prédictions connues, ils observent une décroissance asymptotique lente en $t^{-d/2}$, où d est la dimension du système, dès 10 temps moyens de collision et proposent une explication basée sur un modèle hydrodynamique simple [11]. Rapidement après cette découverte des explications théoriques sont proposées basées sur la théorie cinétique [12–15], la théorie du couplage mode-mode [16–19], 'fluctuating hydrodynamics' [20–22], la théorie du mouvement

brownien [23, 24] et les méthodes du groupe de renormalisation [25]. Un compte rendu a été fait par Pomeau et Resibois [26].

Nous sommes ainsi en possession de plusieurs relations qui nous permettent de calculer un coefficient de diffusion. Notamment les relations (1.5) et (1.10) peuvent être facilement calculées numériquement à partir de trajectoires observées expérimentalement ou générées via simulations. On obtient une description quantitative assez robuste à l'expérience. Toutefois, comme nous l'avons dit en introduction, si ces relations sont utilisées largement pour caractériser le processus de diffusion, elles sont limitées dans l'étude de flots complexes et reposent sur des hypothèses utilisées dans de nombreuses théories ou méthodes qu'il est désormais possible de tester.

La diffusion est un phénomène par nature hors-équilibre et il n'existe pas d'unique formalisme pour traiter ce type de problème. Chacun d'eux a ses avantages et inconvénients et permet une approche particulière au problème. Comme énoncé dans l'introduction nous allons exposer deux approches très différentes l'une basée sur la construction de relations stochastiques du mouvement brownien et l'autre sur une approche microscopique comme la théorie de la réponse linéaire basée sur le travail de Kubo [27]. Sur ces acquis, nous allons présenter la méthode des opérateurs de projection (PO) proposée par Zwanzig [28] qui sera d'autant plus appréciée après avoir développé et compris les éléments centraux des théories stochastiques présentées au préalable.

1.2 Théories stochastiques

1.2.1 Modèle de Langevin pour le mouvement Brownien

Une particule lourde (B) de masse M immergée dans un fluide de particules légères de masse $m \ll M$ en équilibre thermodynamique subit des collisions avec celles-ci et effectue un mouvement erratique.

L'équation du mouvement de Newton relative à la particule s'écrit

$$\frac{d\mathbf{P}(t)}{dt} = \mathcal{F}(t) \quad (1.11)$$

où $\mathbf{P}(t) = M\mathbf{v}(t)$ est la quantité de mouvement de la particule brownienne. Ici la force $\mathcal{F}(t)$ est la force totale instantanée exercée sur la particule au temps t . Elle résulte des interactions entre la particule brownienne et le fluide l'entourant et dépend donc implicitement des coordonnées de la particule et des particules du fluide. Le modèle de Langevin court-circuite une résolution laborieuse qui consisterait à résoudre cette équation couplée avec celles relatives à toutes les particules du fluide et décrit le mouvement de la particule via une seule équation phénoménologique

$$\frac{d\mathbf{P}(t)}{dt} = -\zeta\mathbf{P}(t) + \mathbf{F}_R(t) \quad (1.12)$$

où ζ est le coefficient de friction et $\mathbf{F}_R(t)$ est une force aléatoire, indépendante de $\mathbf{P}(t)$, appelée force de Langevin. L'idée est de décomposer la force totale exercée sur le fluide $\mathcal{F}(t)$ en deux contributions distinctes. La première représente l'effet du fluide à la perturbation qu'il subit du fait du mouvement de la particule, $-\zeta\mathbf{P}(t)$, appelée force de friction représentant l'effet systématique du fluide. Cette force dissipative est proportionnelle à la quantité de mouvement. La seconde inclut tout le reste via une force aléatoire $\mathbf{F}_R(t)$, nommée aussi bruit, représentant la partie fluctuante de l'effet du fluide. Ces deux contributions représentent deux facettes du même phénomène physique : l'interaction de la particule brownienne avec les particules du fluide. Il ne sera donc pas surprenant de montrer par la suite qu'une relation existe entre la friction et le bruit. L'équation (1.12) ne peut être utilisée pour faire des prédictions à moins de faire des hypothèses sur les propriétés de $\mathbf{F}_R(t)$. Ces

propriétés sont des propriétés statistiques de cette force aléatoire. Le fluide est en équilibre thermodynamique ainsi aucun temps n'est privilégié : $\mathbf{F}_R(t)$ est une fonction aléatoire stationnaire dont les hypothèses minimales concernant la moyenne temporelle sur un intervalle de temps infinitésimal des moments d'ordre 1 et 2 sont les suivantes

$$\langle \mathbf{F}_R(t) \rangle = 0 \quad (1.13)$$

et

$$\langle \mathbf{F}_R(t) \mathbf{F}_R(t') \rangle = 2B\mathbf{1}\delta(t - t') \quad t' \geq t \quad (1.14)$$

où B est une constante à déterminer. La deuxième condition indique qu'il y n'a pas de corrélation temporelle entre un temps t et un temps t' . La distribution de Dirac impose que le temps de vie de la fonction de corrélation de la force aléatoire est court devant l'échelle de temps du mouvement de la particule brownienne. Enfin l'hypothèse maximale permettant de préciser entièrement $\mathbf{F}_R(t)$ est de considérer que c'est une fonction aléatoire gaussienne déterminée par ces moments. Si $\mathbf{F}_R(t)$ peut-être considérée comme résultant de la superposition d'un très grand nombre de fonctions aléatoires, il vient d'après le théorème de la limite centrale que l'hypothèse énoncée précédemment semble plausible. Un exemple de conséquences qui découlent de l'équation (1.12) en faisant appel aux hypothèses (1.13) et (1.14) est le théorème de fluctuation-dissipation. La solution de (1.12) avec (1.13) nous donne accès à la moyenne de la quantité de mouvement qui décroît exponentiellement depuis n'importe quelle valeur initiale $\mathbf{P}(0)$,

$$\frac{d\langle \mathbf{P}(t) \rangle}{dt} = -\zeta \langle \mathbf{P}(t) \rangle \quad (1.15)$$

$$\langle \mathbf{P}(t) \rangle = \mathbf{P}(0)e^{-\zeta t} \quad (1.16)$$

La constante B dans l'équation (1.14) peut-être trouvée en examinant les fluctuations de la moyenne de la quantité de mouvement près de zéro aux temps longs

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \langle \mathbf{P}(t) \mathbf{P}(t) \rangle = \frac{B}{3\zeta} \mathbf{1} \quad (1.17)$$

Puisque la particule brownienne approche l'état d'équilibre avec le bain, on peut utiliser le théorème d'équipartition $\langle \mathbf{P}^2 \rangle = Mk_B T$. Ce résultat combiné avec (1.14) et (1.17) nous donne une relation pour le coefficient B

$$B = 3Mk_B T \zeta \quad (1.18)$$

reliant le coefficient ζ qui décrit la friction ou dissipation du système au coefficient B qui décrit les fluctuations. En insérant explicitement la valeur de B dans (1.14) et en intégrant sur t on obtient

$$\zeta = \frac{\beta}{3M} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{F}_R(0) \mathbf{F}_R(t) \rangle dt \quad (1.19)$$

où $\beta = 1/(k_B T)$ et T la température d'équilibre du bain. C'est un corollaire du théorème de fluctuation-dissipation précédent qui relie directement la friction à

l'intégrale de la fonction d'auto-corrélation de la force de Langevin. La théorie stochastique est un guide pratique pour comprendre les justifications d'une théorie microscopique. La quantité de mouvement de la particule brownienne varie lentement en moyenne en vertu de sa lourde masse. Le coefficient de friction est déterminé par la corrélation d'un processus se produisant à une échelle de temps bien plus rapide que la moyenne du mouvement de la particule.

1.2.2 Équation de Langevin généralisée

Précédemment la friction au temps t était proportionnelle à la vitesse au même temps et le bruit définit par une fonction delta avec les propriétés d'un bruit blanc (la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du bruit est indépendante de la fréquence). Avant de généraliser le modèle de Langevin, nous allons montrer ses insuffisances. En partant de la fonction de corrélation de vitesse à l'équilibre

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(t+t') \rangle = -\frac{\zeta}{M}\langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(t+t') \rangle, \quad t' > 0 \quad (1.20)$$

obtenue à partir de (1.12) en remarquant que $\langle \mathbf{v}(t)\mathbf{F}_R(t') \rangle = 0$ pour $t < t'$. On a

$$\langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(t+t') \rangle = \frac{k_B T}{M} e^{-\zeta|t'|/M} \quad (1.21)$$

La fonction de corrélation de vitesse doit aussi satisfaire la condition

$$\frac{d}{dt'}\langle \mathbf{v}(t')\mathbf{v}(t'+t) \rangle = 0 \quad (1.22)$$

car à l'équilibre $\mathbf{v}(t)$ est un processus stationnaire. On a

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{v}(t) \frac{d}{dt} \mathbf{v}(t) \rangle = 0 \quad (1.23)$$

ce qui est contradictoire avec la condition (1.21). Cette dernière ne peut être valide aux temps très courts $|t|$ où la particule Brownienne ne subit que très peu de collisions. On a supposé qu'à chaque position de la particule, le solvant relaxe instantanément. Le solvant est en équilibre thermodynamique et ne dépend que de la position et de la vitesse instantanée de la particule. La friction dépend uniquement de la configuration instantanée du solvant et donc de la position et de la vitesse instantanée de la particule où nous avons supposé que le terme de friction est linéaire avec la vitesse. La théorie de Langevin repose sur le fait que les molécules de solvant bougent rapidement par rapport au soluté ainsi le solvant relaxe rapidement en comparaison au mouvement de la particule. Le solvant peut avoir des mouvements d'ensemble lents tels que les modes de relaxation hydrodynamiques et certains de ces modes peuvent avoir le même temps caractéristique que celui de la particule [29]. Pour prendre en compte les effets de retard de la force de friction

nous allons maintenant remplacer le coefficient de friction ζ par une friction retardée dépendant linéairement des valeurs de \mathbf{v} dans le passé de t . L'équation (1.12) devient

$$M \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = - \int_{-\infty}^t K(t-t') \mathbf{v}(t') dt' + \mathbf{F}_R(t) \quad (1.24)$$

où $K(t-t')$ est la fonction de mémoire, sa largeur donne le retard avec lequel la friction s'établit et représente la relaxation du solvant après une perturbation et $\mathbf{F}_R(t)$ est la force aléatoire qui représente les fluctuations instantanées du solvant pour laquelle on suppose

$$\langle \mathbf{F}_R(t) \rangle = 0 \quad (1.25)$$

On peut réécrire (1.24) sous une forme différente en privilégiant un temps particulier que nous prendrons pour origine des temps. (C'est sous cette forme qu'elle apparaît dans la théorie de Mori.) On peut voir facilement cela en définissant la nouvelle force de Langevin $\mathbf{F}_L(t)$ pour $t > 0$,

$$\mathbf{F}_L(t) = \mathbf{F}_R(t) - \int_{-\infty}^0 K(t-t') \mathbf{v}(t') dt' \quad (1.26)$$

L'équation de Langevin généralisée s'écrit pour $t \geq 0$,

$$M \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = - \int_0^t K(t-t') \mathbf{v}(t') dt' + \mathbf{F}_L(t) \quad (1.27)$$

Bien sûr, lorsque $t \rightarrow +\infty$, on a $\mathbf{F}_L(t) \approx \mathbf{F}_R(t)$ car $K(t-t') \rightarrow 0$. Il est possible de déduire les propriétés suivantes [30] : la moyenne de $\mathbf{F}_L(t)$ donne

$$\langle \mathbf{F}_L(t) \rangle = 0 \quad (1.28)$$

La corrélation entre $\mathbf{F}_L(t)$ et $\mathbf{v}(0)$ pour $t \geq 0$

$$\langle \mathbf{v}(0) \mathbf{F}_L(t) \rangle = 0 \quad (1.29)$$

et la corrélation entre $\mathbf{F}_L(t)$ et $\mathbf{F}_L(0)$ pour $t \geq 0$ nous donne la nouvelle forme du théorème de fluctuation-dissipation

$$\langle \mathbf{F}_L(0) \mathbf{F}_L(t) \rangle = k_B T K(t) \quad (1.30)$$

Si le système atteint l'équilibre aux temps long le théorème de fluctuation-dissipation (1.14) doit être modifié et le bruit n'est plus blanc. Avec l'introduction d'une force de friction retardée on a ici ce que l'on appelle une équation de Langevin non-Markovienne. Dans un traitement non-Markovien du mouvement Brownien, on considère qu'à un temps spécifique $t = -\infty$ le système est par exemple à l'équilibre et on obtient une équation d'évolution d'une observable $\mathbf{A}(t)$ qui a la forme standard [31]

$$\frac{d\mathbf{A}(t)}{dt} = - \int_0^\infty \mathbf{K}(u) \cdot \mathbf{A}(t-u) du + \mathbf{R}(t) \quad (1.31)$$

et le théorème de fluctuation-dissipation est de la forme

$$\langle \mathbf{R}(t) \mathbf{R}(t') \rangle = \mathbf{K}(t-t') \cdot \langle \mathbf{A} \mathbf{A} \rangle_{eq} \quad (1.32)$$

où $\mathbf{R}(t)$ est la force aléatoire.

1.3 Théories microscopiques

La théorie stochastique du mouvement brownien [32], initiée par Einstein et Smoluchowski est basée sur une hypothèse probable mais non prouvée qui relie les effets du bain sur la dynamique de la particule brownienne. Cette théorie a reçu une justification moléculaire grâce à la méthode des opérateurs de projection introduit initialement par Zwanzig. Sur le plan mathématique, cette théorie permet d'obtenir des expressions exactes et compactes ; certes, mais assez formelles et difficiles à calculer concrètement. Il faut inévitablement avoir recours à des approximations. Il est cependant très utile de déterminer la structure des équations exactes et d'introduire les approximations au stade formel du calcul. Un autre intérêt se présente : une telle approche permet de développer une 'interprétation géométrique' de diverses grandeurs physiques : sous-espaces orthogonaux dans l'espace des opérateurs associés respectivement classiquement aux variables lentes et rapides ; séparation claire de la force totale en force de Langevin et force de friction grâce à l'étude de l'évolution des composantes de la force totale initiale dans les sous-espaces lents et rapides... Avant tout nous avons besoin de définir ce qu'est l'opérateur de projection dans l'espace des opérateurs. Pour cela la théorie de la réponse linéaire est un guide utile. On peut établir l'équation linéaire de Langevin non-markovienne dont la forme est valable quel que soit le produit scalaire ou projection choisi. Si les variables considérées sont 'lentes' nous verrons que cette dernière est réduite à l'équation de Langevin markovienne. Nous aurons ainsi une compréhension des limites de validité des équations linéaires de Langevin.

1.3.1 Théorie de la réponse linéaire

Pour faire des mesures sur un système et étudier en particulier l'évolution temporelle on peut le soumettre à une force suffisamment faible pour altérer le moins possible celui-ci et observer la réponse du système. La théorie de la réponse linéaire repose sur le calcul explicite en régime linéaire des fonctions de réponse qui s'expriment en terme de fonctions de corrélation de variables dynamiques à l'équilibre thermodynamique. Nous allons utiliser les équations microscopiques classiques afin de calculer la valeur moyenne d'une grandeur physique en présence d'une perturbation. Ceci nous permettra de retrouver le coefficient de transport présenté précédemment : le coefficient de diffusion.

La théorie de la réponse linéaire repose donc sur un traitement perturbatif. On considère un système dont le mouvement est décrit par l'Hamiltonien \mathcal{H} . Une force extérieure $f_e(t)$ est appliquée au temps $t = 0$ où le système est en équilibre thermodynamique. L'état du système est repéré par les coordonnées et les moments conjugués instantanés des N particules du système, $\{q_i(t), p_i(t)\}$ avec $i = 1, \dots, N$. Si $\rho \equiv \rho(q, p)$ est la fonction de distribution représentant l'ensemble statistique, on

a l'équation

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = i\mathcal{L}_t \rho(t) \quad (1.33)$$

avec $i\mathcal{L}_t$ l'opérateur de Liouville correspondant à l'hamiltonien perturbé,

$$\mathcal{H}_t = \mathcal{H} + \mathcal{H}_{ext} = \mathcal{H} - f_e(t)A \quad (1.34)$$

où A est une observable conjuguée à la force appliquée $f_e(t)$. En mécanique classique l'opérateur de Liouville est donné par

$$i\mathcal{L}_t = - \sum_i^N \frac{\partial \mathcal{H}_t}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}_t}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \equiv i\mathcal{L} + i\mathcal{L}_{ext} \quad (1.35)$$

où $i\mathcal{L}$ et $i\mathcal{L}_{ext}$ sont les opérateurs de Liouville correspondant respectivement à \mathcal{H} et \mathcal{H}_{ext} . On résout l'équation (1.33) en considérant les conditions initiales

$$\rho(0) = \rho_{eq} = C \exp(-\beta \mathcal{H}), \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (1.36)$$

et on obtient au premier ordre

$$\rho(t) = \rho_{eq} + \Delta \rho(t) + \mathcal{O}(f_e^2) \quad (1.37)$$

avec

$$\Delta \rho(t) = \int_0^t e^{i\mathcal{L}(t-t')} i\mathcal{L}_{ext}(t') \rho_{eq} dt' \quad (1.38)$$

On peut maintenant définir la réponse du système à la force à partir de la variation d'une grandeur physique B qui est la mesure du système au temps t dans une situation hors équilibre

$$\Delta \bar{B}(t) = \text{Tr} B(q, p) \Delta \rho(t) = \int dp dq B(q, p) \Delta \rho(t) \quad (1.39)$$

où l'intégrale est faite sur l'espace des phases. On obtient en mécanique classique,

$$\Delta \bar{B}(t) = \int_0^t f_e(t') \text{Tr} \rho_{eq} \{A(0), B(t-t')\} dt' \quad (1.40)$$

où

$$B(t) = \exp(-i\mathcal{L}t) B(0) = B(q_t, p_t) \quad (1.41)$$

représente la variation dynamique de la fonction B , c'est-à-dire que $B(q_t, p_t)$ est la valeur au point de l'espace des phases qui évolue selon les équations du mouvement d'Hamilton

$$\dot{q}_t = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_t}, \quad \dot{p}_t = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_t} \quad (1.42)$$

où les conditions initiales $q_0 = p$ et $p_0 = q$. Le crochet de l'équation (1.40) est en mécanique classique le crochet de Poisson défini par

$$\{A, B\} = \sum_i^N \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right) \quad (1.43)$$

On peut enfin définir la fonction de réponse

$$\phi_{BA}(t) = \text{Tr} \rho_{eq} \{A(0), B(t)\} = \langle \{A(0), B(t)\} \rangle = \text{Tr} \{ \rho_{eq}, A(0) \} B(t) \quad (1.44)$$

et réécrire l'équation (1.40) comme

$$\Delta \bar{B}(t) = \int_0^t \phi_{BA}(t-t') f_e(t') dt' \quad (1.45)$$

Cette équation exprime la réponse $\Delta \bar{B}(t)$ étant linéaire à la force externe f_e , comme la superposition des effets retardés. La fonction de réponse représente la réponse du système à l'instant t à une force impulsive $f_e(t) \propto \delta(t)$ exercée sur le système au temps $t = 0$. La valeur moyenne de B dans l'état hors équilibre ainsi obtenu est écrite comme l'intégrale d'une fonction de corrélation à l'équilibre.

En utilisant (1.36) et (1.43), on montre

$$\{ \rho_{eq}, A(0) \} = -\beta \rho_{eq} \{ \mathcal{H}, A \} = \beta \rho_{eq} \dot{A} \quad (1.46)$$

ainsi l'équation (1.40) peut se réécrire sous la forme

$$\Delta \bar{B}(t) = \beta \int_0^t \langle \dot{A}(0) B(t-t') \rangle f_e(t') dt' \quad (1.47)$$

Appliquons ce résultat au mouvement Brownien. Si on considère que la perturbation a été faite par une force infinitésimale f_e selon l'axe x depuis $-\infty$ jusqu'à t et que l'on veut trouver la valeur moyenne hors équilibre de la vitesse selon x d'une particule marquée $B = v_x$, on obtient

$$\Delta \bar{v}_x = \beta f \int_{-\infty}^0 \langle v_x(t) v_x(0) \rangle dt \quad (1.48)$$

En utilisant la définition de la mobilité $v_x = \mu f_e$, on a

$$\mu = \int_0^\infty \langle v_x(t) v_x(0) \rangle dt \quad (1.49)$$

Par définition de la mobilité $\mu = 1/\zeta$ et à l'aide de l'équation (1.10), on peut à partir de (1.49) obtenir la relation d'Einstein

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (1.50)$$

1.3.2 Formalise de l'opérateur de projection

Le formalisme de Mori-Zwanzig est un paradigme central dans le cadre de la mécanique statistique irréversible [33–36]. C'est une procédure formelle au moyen de laquelle le système dynamique est reformulé, à l'aide d'une méthode de projection, comme un système de dimension plus petite pour un ensemble de variables sélectionnées que l'on nommera par la suite pertinentes. Contrairement à une méthode qui consiste à remplacer l'ensemble des équations du mouvement par un ensemble réduit d'équations où certains degrés de libertés sont éliminés à l'aide de moyennes, la méthode de projection procède sans supposer que ces degrés de liberté sont instantanément à l'équilibre. Le système dynamique résultant est décrit par l'équation de Langevin généralisée (GLE) qui représente l'évolution hors équilibre de n'importe quel ensemble de fonctions définies sur l'espace des phases du système microscopique. Celle-ci incorpore les degrés de libertés dans ce que nous appellerons la *mémoire*, qui contient une intégrale sur les valeurs passées de la variable pertinente, et un *bruit* qui est une fonction du temps qui a la particularité d'être la solution d'une équation auxiliaire que l'on appelle équation dynamique orthogonale qui résulte des variables non-pertinentes. La dynamique projetée résultante n'est pas la dynamique réelle que l'on peut calculer via des simulations de dynamique moléculaire. Avec un cadre probabiliste approprié le bruit peut-être vu comme un processus aléatoire. Ce formalisme a reçu un regain d'intérêt récemment dans le contexte de la réduction de variables et de modèle stochastique [37–40]. Le point crucial de la procédure repose sur l'opérateur de projection. Les fonctions qui dépendent de toutes les coordonnées du système seront projetées dans un sous-espace de fonctions qui ne dépendent que des variables pertinentes. Cependant cette projection n'est pas unique et il y a une certaine liberté concernant le choix de cet opérateur ou, dit autrement, il y a une liberté de choix concernant le sous-espace dans lequel les fonctions sont projetées et son sous-espace complémentaire. Généralement, on considère que la projection est faite vers un espace de fonctions qui sont linéaires aux variables pertinentes [36]. Une autre possibilité est de projeter les fonctions vers un sous-espace de toutes les fonctions des variables pertinentes, dans le cadre probabiliste cela correspond à l'espérance conditionnelle [34, 37]. Cette projection peut-être vue comme la projection optimale mais se trouve difficile à calculer. En pratique, il existe une variété de choix.

On présente ici la théorie de Mori-Zwanzig en manipulant directement les équations du mouvement pour les variables pertinentes plutôt qu'avec la densité de probabilité de ces variables [36, 37, 41]. Cette approche est plus expéditive et je pense plus simple à comprendre. On a mis l'accent sur le choix possible du projecteur et de fait celui-ci a des conséquences sur le système dynamique résultant. Par exemple, le projecteur de Zwanzig conduit à l'équation de Langevin généralisée non-linéaire alors que celui de Mori à l'équation de Langevin généralisée linéaire. On peut montrer que l'équation de Langevin généralisée linéaire de Mori est une approximation, près de l'équilibre, de l'équation de Langevin généralisée de Zwanzig [36].

On s'intéresse à un système dont les états microscopiques sont caractérisés par les coordonnées et les moments conjugués instantanés des N particules du système, $\{\mathbf{q}_i(t), \mathbf{p}_i(t)\}$ avec $i = 1, \dots, N$. On désigne l'ensemble de ces variables par $\mathbf{Z}(t) = (Z_1(t), \dots, Z_{6N}(t))$, qui est un vecteur de $6N$ composantes. La dynamique d'Hamilton du système s'écrit pour ces variables par

$$\frac{d\mathbf{Z}(t)}{dt} = J \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{Z}}(\mathbf{Z}(t)), \quad \mathbf{Z}(0) = \mathbf{z} \quad (1.51)$$

où \mathbf{z} désigne les conditions initiales. \mathcal{H} est l'Hamiltonien et J la matrice symplectique diagonale par blocs

$$J = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (1.52)$$

Imaginons que nous sommes intéressé non pas par l'évolution de $\mathbf{Z}(t)$ en elle-même mais plutôt par la variable dynamique $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t))$, où \mathbf{A} est une variable spécifique, i.e n'importe quel ensemble fini de fonctions définies sur l'espace des phases. Pour voir comment on peut dériver l'équation de Langevin généralisée, rendons explicite la dépendance sur les conditions initiales $\mathbf{Z}(0) = \mathbf{z}$ dans $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t))$ en écrivant $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t)) \equiv \mathbf{a}(t, \mathbf{z})$. Le point de départ est l'équation de Liouville pour cette variable :

$$\partial_t \mathbf{a}(t, \mathbf{z}) = i\mathcal{L}\mathbf{a}(t, \mathbf{z}), \quad \mathbf{a}(0, \mathbf{z}) = \mathbf{A}(\mathbf{z}) \quad (1.53)$$

où $i\mathcal{L}$ est l'opérateur de Liouville avec

$$i\mathcal{L} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{z}} J \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}} \quad (1.54)$$

C'est une équation linéaire différentielle qui peut-être formellement intégrée pour donner l'évolution $\mathbf{a}(t, \mathbf{z})$:

$$\mathbf{a}(t, \mathbf{z}) = e^{i\mathcal{L}t} \mathbf{a}(0, \mathbf{z}) \quad (1.55)$$

Entre en jeu maintenant l'opérateur de projection $\mathcal{P}_{\mathbf{A}}$ agissant sur \mathbf{A} . Il vérifie

$$\mathcal{P}_{\mathbf{A}} \mathcal{P}_{\mathbf{A}} = \mathcal{P}_{\mathbf{A}} \quad \text{et} \quad \mathcal{P}_{\mathbf{A}} \mathbf{A} = \mathbf{A} \quad (1.56)$$

L'intérêt de la méthode est qu'il n'est nécessaire que de spécifier les variables pertinentes pour un problème donné. Nous n'avons pas besoin de définir toutes les variables, notamment par opposition, les variables non-pertinentes. La partie orthogonale de l'espace des opérateur est sélectionnée par l'opérateur $\mathcal{Q}_{\mathbf{A}}$ défini par

$$\mathcal{Q}_{\mathbf{A}} = \mathbf{1} - \mathcal{P}_{\mathbf{A}} \quad (1.57)$$

et qui vérifie

$$\mathcal{Q}_{\mathbf{A}} \mathcal{Q}_{\mathbf{A}} = \mathcal{Q}_{\mathbf{A}} \quad (1.58)$$

et

$$\mathcal{Q}_{\mathbf{A}} \mathcal{P}_{\mathbf{A}} = \mathcal{P}_{\mathbf{A}} \mathcal{Q}_{\mathbf{A}} \quad (1.59)$$

Afin d'utiliser l'opérateur maintenant défini, on part de l'équation (1.53) en remarquant que

$$i\mathcal{L}\mathbf{a}(t, \mathbf{z}) = i\mathcal{L}e^{i\mathcal{L}t}\mathbf{A}(\mathbf{z}) = e^{i\mathcal{L}t}i\mathcal{L}\mathbf{A}(\mathbf{z}) \quad (1.60)$$

et on insère (1.57) pour séparer l'opérateur de Liouville en deux termes

$$\partial_t \mathbf{a}(t, \mathbf{z}) = (e^{i\mathcal{L}t}\mathcal{P}_{\mathbf{A}}i\mathcal{L}\mathbf{A})(\mathbf{z}) + (e^{i\mathcal{L}t}\mathcal{Q}_{\mathbf{A}}i\mathcal{L}\mathbf{A})(\mathbf{z}) \quad (1.61)$$

En utilisant la relation d'identité de Duhamel-Dyson

$$e^{i\mathcal{L}t} = e^{\mathcal{Q}_{\mathbf{A}}i\mathcal{L}t} + \int_0^t e^{i\mathcal{L}(t-u)}\mathcal{P}_{\mathbf{A}}i\mathcal{L}e^{\mathcal{Q}_{\mathbf{A}}i\mathcal{L}u}du \quad (1.62)$$

le second terme à droite dans l'expression (1.61) peut-être réécrit comme

$$\partial_t \mathbf{a}(t, \mathbf{z}) = (e^{i\mathcal{L}t}\mathcal{P}_{\mathbf{A}}i\mathcal{L}\mathbf{A})(\mathbf{z}) + \int_0^t e^{i\mathcal{L}(t-u)}\mathcal{P}_{\mathbf{A}}i\mathcal{L}\mathbf{R}(u, \mathbf{z})du + \mathbf{R}(t, \mathbf{z}) \quad (1.63)$$

où l'on a défini le bruit comme

$$\mathbf{R}(t, \mathbf{z}) = (e^{\mathcal{Q}_{\mathbf{A}}t}i\mathcal{L}\mathcal{Q}_{\mathbf{A}}i\mathcal{L}\mathbf{A})(\mathbf{z}) \quad (1.64)$$

$$= (\mathcal{Q}_{\mathbf{A}}e^{\mathcal{Q}_{\mathbf{A}}i\mathcal{L}t}i\mathcal{L}\mathbf{A})(\mathbf{z}) \quad (1.65)$$

$\mathbf{R}(t, \mathbf{z})$ est une fonction générale de \mathbf{z} et est la solution de l'équation de la dynamique orthogonale.

1.3.2.1 Méthode de Mori

En particulier si l'on veut obtenir l'équation de Langevin généralisée linéaire à partir de l'équation (1.63), on doit introduire un projecteur linéaire. Prenons celui défini par Mori, que l'on notera \mathcal{P}^+ par la suite. C'est la projection des fonctions de l'espace d'Hilbert vers le sous-espace des fonctions linéaires des variables pertinentes :

$$(\mathcal{P}^+\mathbf{A})(\mathbf{z}) = \frac{\langle \mathbf{B}\mathbf{A} \rangle}{\langle \mathbf{B}^2 \rangle} \mathbf{B}(\mathbf{z}) \quad (1.66)$$

où la moyenne thermodynamique canonique réalisée sur tout le système et $\mathcal{P}^+ = \mathbf{1} - \mathcal{Q}^+$. Les fonctions $\mathcal{P}^+\mathbf{A}$ et \mathbf{B} sont donc proportionnelles.

On réécrit l'équation (1.63) pour le projecteur de Mori :

$$\partial_t \mathbf{a}(t, \mathbf{z}) = e^{i\mathcal{L}t} \mathcal{P}^+ i\mathcal{L} \mathbf{A}(\mathbf{z}) + \int_0^t e^{i\mathcal{L}(t-u)} \mathcal{P}^+ i\mathcal{L} \mathcal{Q}^+ e^{\mathcal{Q}^+ i\mathcal{L}u} i\mathcal{L} \mathbf{A}(\mathbf{z}) du + \mathcal{Q}^+ e^{\mathcal{Q}^+ i\mathcal{L}t} i\mathcal{L} \mathbf{A}(\mathbf{z}) \quad (1.67)$$

$$\begin{aligned} &= e^{i\mathcal{L}t} \frac{\langle \mathbf{B} i\mathcal{L} \mathbf{A} \rangle}{\langle \mathbf{B}^2 \rangle} \mathbf{B}(\mathbf{z}) \\ &+ \int_0^t e^{i\mathcal{L}(t-u)} \frac{\langle \mathbf{B} i\mathcal{L} \mathcal{Q}^+ e^{\mathcal{Q}^+ i\mathcal{L}u} i\mathcal{L} \mathbf{A} \rangle}{\langle \mathbf{B}^2 \rangle} \mathbf{B}(\mathbf{z}) du + \mathcal{Q}^+ e^{\mathcal{Q}^+ i\mathcal{L}t} i\mathcal{L} \mathbf{A}(\mathbf{z}) \end{aligned} \quad (1.68)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\langle i\mathcal{L} \mathbf{A} \mathbf{B} \rangle}{\langle \mathbf{B}^2 \rangle} \mathbf{b}(t, \mathbf{z}) \\ &+ \int_0^t \frac{\langle \mathbf{B} i\mathcal{L} \mathcal{Q}^+ e^{\mathcal{Q}^+ i\mathcal{L}u} i\mathcal{L} \mathbf{A} \rangle}{\langle \mathbf{B}^2 \rangle} \mathbf{b}(t-u, \mathbf{z}) du + \mathcal{Q}^+ e^{\mathcal{Q}^+ i\mathcal{L}t} i\mathcal{L} \mathbf{b}(\mathbf{z}) \end{aligned} \quad (1.69)$$

$$= \frac{\langle i\mathcal{L} \mathbf{A} \mathbf{B} \rangle}{\langle \mathbf{B}^2 \rangle} \mathbf{b}(t, \mathbf{z}) + \int_0^t \frac{\langle i\mathcal{L} \mathbf{B} \mathbf{F}^+ \rangle(u)}{\langle \mathbf{B}^2 \rangle} \mathbf{b}(t-u, \mathbf{z}) du + \mathbf{F}^+(t) \quad (1.70)$$

On obtient donc

$$\partial_t \mathbf{a}(t, \mathbf{z}) = \Omega^+ \mathbf{b}(t, \mathbf{z}) - \int_0^t K^+(u) \mathbf{b}(t-u, \mathbf{z}) du + \mathbf{F}^+(t) \quad (1.71)$$

où

$$\Omega^+ = \frac{\langle i\mathcal{L} \mathbf{A} \mathbf{B} \rangle}{\langle \mathbf{B}^2 \rangle}, \quad (1.72)$$

$$K^+(t) = \frac{\langle i\mathcal{L} \mathbf{B} \mathbf{R}^+(t) \rangle}{\langle \mathbf{B}^2 \rangle}, \quad (1.73)$$

et

$$\mathbf{F}^+(t) = \mathcal{Q}^+ e^{\mathcal{Q}^+ i\mathcal{L}t} i\mathcal{L} \mathbf{A} \quad (1.74)$$

L'équation décrit la dynamique de $\partial_t \mathbf{a}(t, \mathbf{z})$ comme la somme, respectivement dans l'équation (1.71), d'une contribution systématique qui est elle même composée de deux termes : un terme réversible et un terme retardé au travers d'un noyau K^+ , et d'une contribution aléatoire \mathbf{F}^+ . À partir des équations exactes du mouvement, nous n'avons fait ici qu'un réarrangement de l'équation de Liouville. Par sa similarité formelle l'équation (1.71) peut-être assimilée à l'équation de Langevin généralisée. En effet, si $\mathbf{A} = \mathbf{P} = M\mathbf{v}$ et $\mathbf{B} = \mathbf{P}$ sont les quantités de mouvement, on obtient

$$\dot{\mathbf{P}}(t) = \Omega^+ \mathbf{P}(t) - \frac{\beta}{3M} \int_0^t K^+(u) \mathbf{P}(t-u) du + \mathbf{F}^+(t) \quad (1.75)$$

Cette dernière équation se réécrit comme

$$M\dot{\mathbf{v}}(t) = -\frac{\beta}{3} \int_0^t K^+(u) \mathbf{v}(t-u) du + \mathbf{F}^+(t) \quad (1.76)$$

avec le noyau de mémoire défini par :

$$K^+(t) = \langle \mathbf{F}(0) e^{\mathcal{Q}^+ i\mathcal{L}t} \mathbf{F}(0) \rangle = \langle \mathbf{F}(0) \mathbf{F}^+(t) \rangle = \langle \mathbf{F}^+(0) \mathbf{F}^+(t) \rangle \quad (1.77)$$

où $\beta = 1/(k_B T)$ et $\mathbf{F}^+(0) = \mathbf{F}(0)$, et où le bruit ou force projetée est défini par :

$$\mathbf{R}^+(t) = e^{\mathcal{Q}^+ i \mathcal{L} t} \mathbf{F}(0) \quad (1.78)$$

où l'on a utilisé $\mathcal{Q}^+ \mathbf{F} = \mathbf{F}$.

On remarque ici que le noyau de mémoire $K^+(t)$ s'exprime comme la fonction de corrélation des forces projetées. Dans le noyau de mémoire ne rentre pas en compte la force \mathbf{F} où la propagation est donnée par (1.53) mais la force \mathbf{F} propagée par la dynamique orthogonale $e^{\mathcal{Q}^+ i \mathcal{L} t}$. La fonction d'auto-corrélation des forces projetées $\langle \mathbf{F}^+(0) \mathbf{F}^+(t) \rangle$ est significativement différente de la fonction d'auto-corrélation des forces $\langle \mathbf{F}(0) \mathbf{F}(t) \rangle$. En particulier, l'intégrale de la fonction d'auto-corrélation des forces est nulle alors que l'intégrale de la fonction d'auto-corrélation des forces projetées est reliée au coefficient de friction ζ (1.19). On a donc une expression de la forme de la relation d'Einstein puisque la friction est reliée au coefficient de diffusion D d'une particule marquée par (1.5). Cependant, extraire la fonction d'auto-corrélation des forces projetées à partir d'une trajectoire n'est pas tâche aisée. La solution proposée a donc souvent été de considérer des approximations au comportement du noyau de mémoire.

1.3.3 Apport de Hynes : moyennes d'ensemble

On a discuté jusqu'à présent, par la méthode de projection, l'évolution des fluctuations spontanées d'un système à l'équilibre, non perturbé. Il est possible d'interpréter de façon très différente ces équations comme la moyenne d'ensemble d'un système hors-équilibre dans la limite de faible perturbation. Ceci permet le lien entre la dynamique microscopique à l'équilibre et la réponse macroscopique de façon similaire à la réponse linéaire. Nous allons donc maintenant établir l'équation d'évolution de la moyenne d'ensemble de la vitesse $\bar{\mathbf{v}}^e(t)$ pour un ensemble de systèmes identiques initialement à l'équilibre et mis hors équilibre au temps $t = 0$ par une force infinitésimale $\mathbf{f}_e(t)$. D'après la théorie de la réponse linéaire, la moyenne d'ensemble de la vitesse est donnée par (1.47)

$$\bar{\mathbf{v}}^e(t) = \frac{\beta}{3M} \int_0^t \mathbf{f}_e(u) \cdot \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(u) \rangle du \quad (1.79)$$

$$= \frac{\beta}{M} \int_0^t \mathbf{f}_e(u) \cdot Z(u) du \quad (1.80)$$

où l'on a posé $Z(t) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle$.

D'autre part, la vitesse microscopique $\mathbf{v}(t)$ suit l'équation généralisée de Langevin (1.76)

$$M \frac{d\mathbf{v}}{dt}(t) = -\frac{\beta}{3} \int_0^t K^+(u) \cdot \mathbf{v}(t-u) du + \mathbf{F}^+(t) \quad (1.81)$$

Afin de dériver une équation similaire pour $\bar{\mathbf{v}}^e(t)$, on commence par prendre la dérivée par rapport au temps de l'équation (1.79) :

$$M \frac{d\bar{\mathbf{v}}^e}{dt}(t) = \mathbf{f}_e(t) + \frac{\beta}{3} \int_0^t \mathbf{f}_e(u) \cdot \langle \mathbf{v}(0) \frac{d\mathbf{v}}{dt}(u) \rangle du \quad (1.82)$$

et en multipliant l'équation (1.81) par la vitesse et prenant la moyenne d'ensemble, on a

$$M \langle \mathbf{v}(0) \frac{d\mathbf{v}}{dt}(t) \rangle = -\frac{\beta}{3} \int_0^t K^+(u) \cdot Z(t-u) du, \quad (1.83)$$

étant donné que $\langle \mathbf{v}(0) \mathbf{F}^+(t) \rangle = 0$ pour $t \geq 0$. On obtient donc en insérant (1.83) dans (1.82)

$$M \frac{d\bar{\mathbf{v}}^e}{dt}(t) = \mathbf{f}_e(t) - \frac{\beta}{3} \int_0^t \mathbf{f}_e(u) \frac{\beta}{3} \int_0^{t-u} K^+(u') Z(t-u-u') du' du. \quad (1.84)$$

On a dans cette équation un produit de convolution. Or le produit de convolution de deux fonctions f et g

$$(f * g)(t) = \int_0^t f(u) g(t-u) du \quad (1.85)$$

a la propriété de commutativité, $f * g = g * f$, et d'associativité, $f * (g * h) = (f * g) * h$. En utilisant ces propriétés, on peut réécrire l'équation (1.84) comme

$$M \frac{d\bar{\mathbf{v}}^e}{dt}(t) = \mathbf{f}_e(t) - \left(\frac{\mathbf{f}_e \beta}{M} * \left(\frac{\beta}{3} K^+ * Z \right) \right)(t) \quad (1.86)$$

$$= \mathbf{f}_e(t) - \left(\frac{\beta}{3} K^+ * \left(\frac{\mathbf{f}_e \beta}{M} * Z \right) \right)(t) \quad (1.87)$$

$$= \mathbf{f}_e(t) - \frac{\beta}{3} \int_0^t K^+(u) \bar{\mathbf{v}}^e(t-u) du. \quad (1.88)$$

Cette dernière équation (1.88) est très générale et peut-être obtenue à l'aide de transformée de Laplace [42]. On montre donc que l'évolution de la moyenne d'ensemble de la vitesse $\bar{\mathbf{v}}^e$ est donnée par le même noyau de mémoire que celui de l'équation de Langevin généralisée pour la vitesse microscopique avec une force aléatoire remplacée par une force appliquée.

1.3.4 Méthode de Mazur et Oppenheim

Nous allons illustrer la méthode de projection par la méthode de Mazur et Oppenheim (1970) qui permet de retrouver les propositions de la théorie stochastique pour des particules lourdes. Cette approche de Mazur et Oppenheim permet alors, dans cette limite, de revenir à des dynamiques normales, non projetées à l'inverse de l'approche de Mori. Nous verrons que l'on néglige alors le rôle des fluctuations de la particule, dont justement nous étudierons l'effet dans le reste de la thèse en nous intéressant à des particules de même masse que le solvant. On considère une

particule lourde de masse M immergée dans un bain de N particules légères de masse $m \ll M$. L'hamiltonien du système est

$$\mathcal{H} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{P}/2M + \mathbf{p}^N \cdot \mathbf{p}^N/2m + U(\mathbf{r}^N) + \phi(\mathbf{r}^N, \mathbf{R}) \quad (1.89)$$

$$= \mathbf{P} \cdot \mathbf{P}/2M + \mathcal{H}_0 \quad (1.90)$$

où $\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, \mathbf{R}, \mathbf{P}$ sont les positions et les quantité de mouvements de la particule brownienne et des N particules de bain respectivement,

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (1.91)$$

est le potentiel d'interaction à courte portée des particules du bain,

$$\phi = \sum_i \phi_i(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|) \quad (1.92)$$

est le potentiel d'interaction à courte portée entre la particule brownienne et le bain, \mathcal{H}_0 est l'hamiltonien du bain en présence de la particule brownienne positionnée à une distance R . On a supposé ici que le bain est initialement à l'équilibre. L'opérateur de Liouville qui correspond à l'hamiltonien (1.89) est

$$i\mathcal{L} = (\mathbf{P}/M) \cdot \nabla_{\mathbf{R}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{P}} + i\mathcal{L}_0 \equiv i\mathcal{L}_B + i\mathcal{L}_0 \quad (1.93)$$

où $\mathbf{F} = -\nabla_{\mathbf{R}}\phi$ est la force exercée par le bain sur la particule brownienne et $i\mathcal{L}_0$ gouverne le mouvement du bain en présence de la particule brownienne à \mathbf{R} . On peut maintenant établir l'équation du mouvement $\mathbf{P}(t)$. Pour cela on définit l'opérateur de projection introduit par Mazur et Oppenheim

$$(\hat{\mathcal{P}}\mathbf{A})(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \rho_b \mathbf{A}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = \langle \mathbf{A} \rangle_b \quad (1.94)$$

où la moyenne est effectuée sur la distribution à l'équilibre du bain à \mathbf{R} et \mathbf{P} fixés

$$\rho_b = e^{-\beta\mathcal{H}_0} \left[\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta\mathcal{H}_0} \right]^{-1} \quad (1.95)$$

En partant de $\mathbf{F} = i\mathcal{L}\mathbf{P}$ et en utilisant la relation de Dyson (1.62), on a

$$\mathbf{F}(t) = \dot{\mathbf{P}}(t) = e^{i\mathcal{L}t} i\mathcal{L}\mathbf{P} = \hat{\mathbf{F}}(t) + \int_0^t e^{i\mathcal{L}(t-s)} \hat{\mathcal{P}} i\mathcal{L} \hat{\mathbf{F}}(s) ds \quad (1.96)$$

où $\hat{\mathbf{F}}(t) = \exp((1 - \hat{\mathcal{P}})i\mathcal{L}t)\mathbf{F}$ et $\hat{\mathcal{P}}\hat{\mathbf{F}}(t) = \langle \hat{\mathbf{F}}(t) \rangle_b = \langle \mathbf{F} \rangle_b = 0$. Ainsi la force aléatoire $\hat{\mathbf{F}}$ satisfait une des exigences qui requière qu'elle s'annule lorsqu'elle est moyennée sur le bain. L'équation (1.96) peut-être réécrite dans une forme plus explicite à l'aide de l'identité $i\mathcal{L}_0\mathcal{H}_0 = 0$ et

$$\hat{\mathcal{P}} i\mathcal{L} \mathbf{A} = \hat{\mathcal{P}} i\mathcal{L}_B \mathbf{A} \quad (1.97)$$

$$= \nabla_{\mathbf{P}} \cdot \langle \mathbf{F} \mathbf{A} \rangle_b + (\mathbf{P}/M) \cdot \langle \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{A} \rangle_b \quad (1.98)$$

$$= (\nabla_{\mathbf{P}} - \beta\mathbf{P}/M) \cdot \langle \mathbf{F} \mathbf{A} \rangle_b + (\mathbf{P}/M) \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \langle \mathbf{A} \rangle_b \quad (1.99)$$

et $\langle \mathbf{A} \rangle_b$ est indépendant de \mathbf{R} par translation $\nabla_{\mathbf{R}} \langle \mathbf{A} \rangle_b = 0 = \langle \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{A} \rangle_b - \beta \langle \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial \mathbf{R}} \mathbf{A} \rangle_b$. Avec ces dernières expressions, on obtient

$$\dot{\mathbf{P}}(t) = \hat{\mathbf{F}}(t) + \int_0^t e^{i\mathcal{L}(t-s)} (\nabla_{\mathbf{P}} - \beta/M\mathbf{P}) \cdot \langle \mathbf{F}\hat{\mathbf{F}}(s) \rangle_b ds \quad (1.100)$$

On peut réduire l'expression (1.100) à une expression de la forme de Langevin. Pour ce faire, on veut mettre en évidence la caractéristique que la particule lourde se déplace lentement comparée à celles du bain. On introduit donc la quantité de mouvement réduite de la particule brownienne

$$\mathbf{P}^* = \gamma \mathbf{P}, \quad \gamma^2 \equiv (m/M) \ll 1 \quad (1.101)$$

La racine carrée moyenne de la valeur à l'équilibre de la quantité de mouvement de la particule brownienne et de la particule du bain se comportent en $\sim M^{1/2}$ et $\sim m^{1/2}$ respectivement. On voit ainsi que $|\mathbf{P}^*|$ sera du même ordre de grandeur que la quantité de mouvement d'une particule du bain. Ainsi la disparité entre les quantités de mouvement sera jaugé par γ . Autrement dit la quantité de mouvement de la particule brownienne est ralentie environ d'un facteur γ par rapport à la particule du bain.

A l'aide de (1.101), (1.100) se réécrit comme

$$\dot{\mathbf{P}}^*(t) = \gamma \hat{\mathbf{F}}(t) + \gamma^2 \int_0^t e^{i\mathcal{L}^*(t-s)} (\nabla_{\mathbf{P}^*} - \beta/m\mathbf{P}^*) \cdot \langle \mathbf{F}\hat{\mathbf{F}}(s) \rangle_b ds \quad (1.102)$$

où l'opérateur de Liouville $i\mathcal{L}^*$ s'écrit

$$i\mathcal{L}^* = \gamma [(\mathbf{P}^*/m) \cdot \nabla_{\mathbf{R}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{P}^*}] + i\mathcal{L}_0 \equiv \gamma i\mathcal{L}_B^* + i\mathcal{L}_0 \quad (1.103)$$

Si l'opérateur de projection a l'effet voulu, on induit un retard de la fonction de corrélation des forces projetées et $\langle \mathbf{F}\hat{\mathbf{F}}(t) \rangle_b$ devient $\langle \mathbf{F}\mathbf{F}_0(t) \rangle_b$ où \mathbf{F}_0 est la force de la particule brownienne en l'absence de mouvement. Ceci peut-être montré en écrivant

$$\dot{\mathbf{P}}^*(t) - \gamma \hat{\mathbf{F}}(t) + \gamma^2 \beta/m \int_0^t \langle \mathbf{F}\mathbf{F}_0(s) \rangle_b \cdot \mathbf{P}^*(t-s) ds = \mathcal{R} \quad (1.104)$$

avec

$$\mathcal{R} = \gamma^2 \int_0^t e^{i\mathcal{L}^*(t-s)} (\nabla_{\mathbf{P}^*} - \beta/m\mathbf{P}^*) \cdot [\langle \mathbf{F}\hat{\mathbf{F}}(s) \rangle_b - \langle \mathbf{F}\mathbf{F}_0(s) \rangle_b] ds \quad (1.105)$$

où la force exercée sur la particule fixe est

$$\mathbf{F}_0(t) = \exp(i\mathcal{L}_0 t) \mathbf{F} \quad (1.106)$$

La fonction de corrélation de cette force $\langle \mathbf{F}\mathbf{F}_0(t) \rangle_b$ n'a pas de référence au mouvement de la particule brownienne et est indépendante de γ , \mathbf{P} et par symétrie du à l'isotropie du fluide \mathbf{R} . Mazur et Oppenheim montrent que l'on peut faire une estimation de \mathcal{R} et que la réduction de $\langle \mathbf{F}\hat{\mathbf{F}}(t) \rangle_b$ à $\langle \mathbf{F}\mathbf{F}_0(t) \rangle_b$ est correcte avec une erreur

de $\mathcal{O}(\gamma^2)$ à tous les temps. Ainsi l'équation exacte (1.104) peut-elle être approximée par

$$\dot{\mathbf{P}}^*(t) - \gamma \hat{\mathbf{F}}(t) + \gamma^2 \beta / m \int_0^t \langle \mathbf{F} \mathbf{F}_0(s) \rangle_b \cdot \mathbf{P}^*(t-s) ds = \mathcal{O}(\gamma^4) \quad (1.107)$$

qui peut se réécrire comme

$$\dot{\mathbf{P}}^*(t) - \gamma \hat{\mathbf{F}}(t) + \gamma^2 \beta / m \int_0^t \langle \mathbf{F} \mathbf{F}_0(s) \rangle_b \cdot \mathbf{P}^*(t) ds \quad (1.108)$$

$$= -\gamma^2 \beta / m \int_0^t \langle \mathbf{F} \mathbf{F}_0(s) \rangle_b \cdot \{\mathbf{P}^*(t-s) - \mathbf{P}^*(t)\} ds + \mathcal{O}(\gamma^4) \quad (1.109)$$

Or $\langle \mathbf{F} \mathbf{F}_0(t) \rangle_b$ s'annule pour $t > \tau_b$ qui est le temps microscopique caractéristique des fluctuations du bain. Il vient du terme de gauche de l'expression que l'intégrale du terme de droite est de l'ordre de $\gamma^3 \tau_b$. Ainsi jusqu'à l'ordre de γ^3 , quelque soit le temps t , la particule brownienne satisfait

$$\dot{\mathbf{P}}(t) = \gamma \hat{\mathbf{F}}(t) - \gamma^2 \beta / (3m) \left\{ \int_0^t \langle \mathbf{F} \mathbf{F}_0(s) \rangle_b \right\} \mathbf{P}(t) ds \quad (1.110)$$

Si l'on s'accorde à dire que l'on considère le mouvement de la particule brownienne sur l'échelle de temps plus grande que τ_b , la borne supérieure de l'intégrale peut-être mise à l'infinie et l'on retrouve l'équation de Langevin

$$\dot{\mathbf{P}}(t) = \hat{\mathbf{F}}(t) - \zeta \mathbf{P}(t) \quad (1.111)$$

où le coefficient de friction est relié à la fonction de corrélation de la force où la particule est tenue fixe dans le bain

$$\zeta = \frac{\gamma^2 \beta}{3m} \int_0^\infty \langle \mathbf{F} \mathbf{F}_0(t) \rangle dt \equiv \gamma^2 \alpha \quad (1.112)$$

Le mouvement de la particule brownienne moyenné sur le bain, $\hat{\mathcal{P}} \dot{\mathbf{P}}(t)$, est donc décrit par

$$\hat{\mathcal{P}} \dot{\mathbf{P}}(t) = \langle \dot{\mathbf{P}}(t) \rangle_b = -\zeta \langle \mathbf{P}(t) \rangle_b = -\gamma^2 \alpha \langle \mathbf{P}(t) \rangle_b \quad (1.113)$$

car $\hat{\mathcal{P}} \hat{\mathbf{F}}(t) = \langle \hat{\mathbf{F}}(t) \rangle_b = 0$. L'équation (1.113) peut-être vue comme la loi microscopique de la relaxation de la quantité de mouvement de la particule brownienne.

1.3.4.1 Coefficient de diffusion

On peut étudier les fonctions de corrélation associée avec l'équation de Langevin telle que la fonction d'auto-corrélation de la quantité de mouvement

$$\Psi = \langle \mathbf{P} \cdot \mathbf{P}(t) \rangle \quad (1.114)$$

où la moyenne est effectuée à l'équilibre sur le système total composé du bain et de la particule B. Nous avons vu que le coefficient de diffusion peut-être défini comme l'intégrale de la fonction d'auto-corrélation des vitesses (1.10), qui peut se réécrire

facilement en terme de fonction d'auto-corrélation de la quantité de mouvement comme

$$D = \frac{1}{3M^2} \int_0^{+\infty} \Psi(t) dt \quad (1.115)$$

Si maintenant on utilise le projecteur qui réalise la moyenne sur le bain ou conditionnelle $\hat{\mathcal{P}}\mathbf{P}(t) = \langle \mathbf{P}(t) \rangle_b$, on a

$$\Psi = V^{-1} \int d\mathbf{R} d\mathbf{P} \Phi(\mathbf{P}) \mathbf{P} \cdot \langle \mathbf{P}(t) \rangle_b \quad (1.116)$$

où $\Phi(\mathbf{P})$ est une distribution de Maxwell. Aux temps long et dans la limite d'une particule très lourde, l'équation de Langevin (1.111) nous donne $\langle \mathbf{P}(t) \rangle_b = \mathbf{P} \exp(-\zeta t)$. Ainsi $\Psi(t)$ décroît exponentiellement et on retrouve que le coefficient de diffusion D et ζ sont relié par la relation d'Einstein [32]

$$D = (M\beta\zeta)^{-1} \quad (1.117)$$

On a donc, avec un projecteur qui réalise une moyenne conditionnelle, une prédiction pour la fonction d'auto-corrélation de la quantité de mouvement. La méthode des opérateurs de projection nous permet de retrouver le coefficient de diffusion identique à celui d'Einstein mais à partir de considérations microscopiques différentes.

1.3.5 Noyaux de mémoire

Nous allons dans ce paragraphe comparer les noyaux de l'équation (1.110) et de l'équation (1.76). Nous avons vu que l'équation de Langevin généralisée peut-être obtenue avec l'approche de Mori 1.3.2.1 en considérant le projecteur

$$\mathcal{P}^+\mathbf{B} = \langle \mathbf{P}\mathbf{B} \rangle \cdot \langle \mathbf{P}\mathbf{P} \rangle^{-1} \quad (1.118)$$

où la moyenne $\langle \cdot \rangle$ est faite sur tout le système à l'équilibre.

On a obtenu l'équation du mouvement exacte

$$\dot{\mathbf{P}}(t) = \mathbf{F}(t) = \mathbf{F}^+(t) - \beta/3M \int_0^t K^+(t-s) \mathbf{P}(s) ds \quad (1.119)$$

où $\mathbf{F}^+(t) = \exp((1 - \mathcal{P}^+)i\mathcal{L}t)\mathbf{F}$ et $K^+(t) = \langle \mathbf{F}\mathbf{F}^+(t) \rangle$. Comme $\mathcal{P}^+\mathbf{F}^+(t) = 0$, on peut obtenir une équation exacte pour la fonction d'auto-corrélation de la quantité de mouvement $\Psi(t)$

$$\dot{\Psi}(t) = -(\beta/3M) \int_0^t K^+(s) \Psi(t-s) ds \quad (1.120)$$

Une décroissance exponentielle peut-être prédite pour γ petit, si le noyau $K^+(t)$ est rapide sur l'échelle de la variation de la quantité de mouvement de la particule brownienne. Le comportement de $K^+(t)$ peut-être vérifié par une analyse similaire de celle de Mazur et de Oppenheim pour $\langle \mathbf{F}\hat{\mathbf{F}}(t) \rangle_b$ en écrivant

$$\mathcal{P}^+\mathbf{B} = (\beta/MV) \mathbf{P} \cdot \int \Phi(\mathbf{P}) \mathbf{P} \hat{\mathcal{P}}\mathbf{B} d\mathbf{R} d\mathbf{P} \quad (1.121)$$

Les termes dans l'expansion de $K^+(t)$ peuvent être aussi analysés comme précédemment. Pour γ petit et des temps $t > \tau_b$, $K^+(t) \simeq \langle \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}_0(t) \rangle_b$. Il est donc possible pour des particules lourdes d'approximer la dynamique projetée par une dynamique normale avec la particule maintenue fixe. Là encore, on obtient dans la limite markovienne

$$\Psi(t) = \Psi(0)e^{-\zeta t} \quad (1.122)$$

La moyenne sur le bain de l'équation du mouvement (1.119) est

$$\langle \dot{\mathbf{P}}(t) \rangle_b = \langle \mathbf{F}^+(t) \rangle_b - \beta/3M \int_0^t K^+(s) \langle \mathbf{P}(t-s) \rangle_b ds \quad (1.123)$$

Aux ordres inférieurs en γ^2 , cette dernière se réduit à l'équation (1.113) pour $t > \tau_b$. L'interprétation de \mathbf{F}^+ comme une force aléatoire ne peut être strictement maintenue pour des ordres supérieurs en γ , car l'hypothèse

$$\langle \mathbf{F}^+(t) \rangle = 0 \quad (1.124)$$

n'est plus satisfaite. Aux ordres inférieurs on peut utiliser l'un ou l'autre des opérateurs de projection de Mori ou Mazur-Oppenheimer.

Pour interpréter les fonctions de corrélation de force

$$K_0(t) = \langle \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}_0(t) \rangle_b \quad (1.125)$$

et

$$K^+(t) = \langle \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^+(t) \rangle \quad (1.126)$$

on peut les relier à des forces de friction en utilisant le théorie de la réponse linéaire. On suppose qu'à $t = 0$, la particule brownienne et le bain sont à l'équilibre. On a vu au paragraphe 1.3.3 que si une force extérieure dépendante du temps est couplée uniquement à la particule brownienne et en moyenne la force de friction subie par la particule brownienne par le bain est déterminée par

$$\overline{\mathbf{F}}^e(t) = -(\beta/3) \int_0^t K^+(t-s) \overline{\mathbf{v}}^e(s) ds \quad (1.127)$$

Cette relation nous donne une caractéristique générale de la théorie de la réponse linéaire qui prédit une relation linéaire entre deux quantités hors-équilibre en moyenne. Le noyau K^+ qui relie ces deux quantités suit une dynamique projetée alors que le noyau qui relie une réponse à une perturbation prescrite externe, comme dans l'équation (1.80), implique une dynamique normale.

On suppose maintenant que la particule brownienne a une vitesse $\mathbf{v}_0(t)$. Si la particule est initialement stationnaire dans le bain à l'équilibre, selon la théorie de la réponse linéaire on a

$$\overline{\mathbf{F}}^0(t) = -(\beta/3) \int_0^t K_0(t-s) \mathbf{v}_0(s) ds \quad (1.128)$$

ici le mouvement de la particule est prescrit de manière externe, nous n'avons pas de dynamique projetée qui entre en compte. La différence entre les deux forces de frictions (1.127) et (1.128) émerge des fluctuations de la vitesse de la particule brownienne qui sont présentes dans le premier cas et absentes dans le second. Si la masse M devient très lourde comparée à la masse m , l'influence des fluctuations de la vitesse devient négligeable et

$$\bar{\mathbf{F}}^e(t) \cong -(\beta/3) \int_0^t K_0(t-s) \bar{\mathbf{v}}^e(s) ds \quad \gamma \rightarrow 0 \quad (1.129)$$

D'après les équations hydrodynamiques macroscopiques linéarisées, les forces de friction (1.127) et (1.128) sont les mêmes quelque soit la vitesse ou la force externe prescrite. Et sont donc équivalentes à la force (1.129). Ce qui implique qu'au moins dans la limite d'une particule massive l'approximation $K(t) \simeq K_0(t)$ apparaît justifiée même si $K_0(t)$ à une durée de vie longue. Ainsi on peut s'attendre à ce que la fonction de corrélation de la quantité de mouvement (1.120) pour une particule lourde satisfasse

$$\dot{\Psi}(t) = -(\beta/3M) \int_0^t K_0(s) \Psi(t-s) ds \quad (1.130)$$

1.3.6 Approximation markovienne

Si le noyau décroît très rapidement par rapport à l'échelle de temps d'intérêt via une large séparation d'échelle de temps, l'équation de Langevin généralisée se simplifie en

$$\dot{\mathbf{P}}(t) = -\zeta^+ \mathbf{P}(t) + \mathbf{F}^+(t) \quad (1.131)$$

où le coefficient de friction est défini par

$$\zeta^+ = \frac{\beta}{3} \int_0^{+\infty} K^+(t) dt = \frac{\beta}{3} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{F} \mathbf{F}^+(t) \rangle dt \quad (1.132)$$

On a une similarité avec le coefficient de friction pour une particule brownienne qui est une expression de type Green-Kubo qui relie le coefficient de friction ζ avec l'intégrale d'une fonction d'auto-corrélation de la force projetée [43]. Kirkwood a proposé l'expression suivante [44]

$$\zeta = \frac{\beta}{3} \int_0^{\tau_0} \langle \mathbf{F} \mathbf{F}(t) \rangle dt \quad (1.133)$$

où \mathbf{F} est la force totale exercée sur la particule brownienne. Puisque l'intégrale tend vers 0 si τ_0 tend vers $+\infty$, on est contraint d'introduire un temps de coupure sous l'hypothèse que l'intégrale en fonction temps présente un plateau et que celui-ci ne dépend pas de la valeur précise de τ_0 . Il a été montré que la limite thermodynamique, où le nombre de particules de solvant tend vers l'infini est essentielle pour l'existence de τ_0 [45, 46]. Par contre, nous avons vu au paragraphe précédent, qu'une expression pour le noyau pouvait être obtenue si l'on considère que la masse M tend vers l'infini c'est-à-dire que la particule brownienne est considérée fixe et que les particules

de solvant se meuvent sous le potentiel extérieur du à la présence de la particule brownienne. En utilisant l'approche de Mazur et Oppenheim [47], on a

$$\zeta_0 = \frac{\beta}{3} \int_0^{+\infty} \lim_{M \rightarrow \infty} \langle \mathbf{F} \mathbf{F}^+(t) \rangle dt \quad (1.134)$$

$$= \frac{\beta}{3} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{F}_0 \mathbf{F}_0(t) \rangle dt \quad (1.135)$$

où \mathbf{F}_0 est la force exercée sur la particule brownienne tenue fixe. Au passage, on peut noter que, dans l'approximation markovienne, on peut estimer ζ aussi à partir de la fonction d'auto-corrélation des quantités de mouvement à partir de l'équation de Langevin via la relation

$$\langle \mathbf{P}(0) \mathbf{P}(t) \rangle = \frac{3M}{\beta} e^{-\zeta t/M} \quad (1.136)$$

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons éclairci le diagramme 2 présenté rapidement en introduction. Nous avons fait la description théorique du processus de la diffusion et introduit la méthode de la projection et la théorie de la réponse linéaire cruciaux pour la suite du manuscrit. Nous avons présenté deux pans théoriques très différents : les théories stochastiques et les théories microscopiques, et les liens qui peuvent être fait entre ces deux approches mais aussi mis en évidence les hypothèses auxquelles on a dû faire appel. A la lumière de ce chapitre, nous avons vu qu'il est nécessaire de revenir sur l'approche de Mori si l'on ne veut plus négliger le rôle des fluctuations de la particule. C'est cet effet qui nous intéresse notamment si l'on se place dans le cas où la particule diffusive a la même masse que celles du solvant. Nous allons construire un pont entre l'hydrodynamique et la théorie microscopique aux moyens des théories présentées dans ce chapitre. En particulier, nous allons étudier le comportement du noyau de mémoire et par la suite construire des fonctions de corrélations spécialement construites pour étudier deux lois macroscopiques : la force de Basset-Boussinesq et le flot de Stokes. Pour cela, nous allons avoir recours aux simulations de dynamique moléculaire auxquelles nous dédions le prochain chapitre.

CHAPITRE 2

Simulation moléculaire

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.1 | Dynamique Moléculaire | 33 |
| 2.1.1 | Mise en oeuvre de la DM | 34 |
| 2.1.2 | Algorithme | 35 |
| 2.2 | Systèmes étudiés | 38 |
| 2.2.1 | Fluide d'argon | 38 |
| 2.2.2 | Eau | 39 |
| 2.2.3 | Tétrachlorométhane et trichlorofluorométhane | 42 |
| 2.2.4 | Ions aqueux | 45 |
| 2.3 | Propriétés | 48 |
| 2.3.1 | Propriétés statiques | 48 |
| 2.3.2 | Propriétés dynamiques | 53 |
| 2.4 | Conclusion | 57 |

La simulation moléculaire se présente comme une voie d'exploration de la matière complémentaire aux expériences et à la théorie. Largement répandu, cet outil est utilisé pour aider à interpréter et comprendre des résultats expérimentaux, tester de nouvelles théories, voir même prédire le comportement physique ou chimique de la matière. L'étude des liquides illustre l'importance de cet outil. Avant l'apparition de la simulation moléculaire, la modélisation des liquides a été faite au moyen de simulations mécaniques [48] d'amas de sphères macroscopiques. Avec cette approche on vient naturellement à se demander comment arranger ces billes de la même manière que les atomes ou molécules dans un liquide. C'est un point de vue purement géométrique : on cherche la structure du fluide en regardant les positions mutuelles entre les atomes ou molécules du fluide. Il est révélateur de voir J. D. Bernal, dans son cours [48], avouer que la construction de ces modèles 'à la main' n'est pas tâche aisée

J'ai commencé, plutôt naïvement, par essayer de construire des modèles juste pour voir comment une structure satisfaisant ces conditions ressemblerait. J'ai pris un nombre de balles en caoutchouc et je les ai fixées ensemble à l'aide de baguettes de longueurs assez différentes allant de 6.985 à 10.15 cm. J'ai essayé de faire cela dans un premier temps de la façon la plus décontractée possible, travaillant dans mon bureau, en étant interrompu toutes les cinq minutes à peu près et ne me souvenant plus ce que j'ai fait avant l'interruption.¹

Par la suite, il a développé la construction d'autres modèles et l'analyse de ces structures en trois dimensions a été confiée à son étudiante Wilkinson qui a identifié toutes les géométries possibles des empilements compacts obtenus par des sphères en plastique : elle en a dénombré au moins 197. On voit aisément que l'analyse est, elle aussi, laborieuse et qu'il a, à la fin, dû se résigner à exécuter ses analyses d'amas par

1. traduction en français de [48]

ordinateur. Ainsi il n'est pas surprenant de voir que lorsque les ordinateurs ont été disponibles de manière plus large aux chercheurs, ces derniers se sont penchés sur la simulation numérique de fluides, en particulier les fluides denses. Historiquement, la première simulation d'un liquide a été menée par N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. N. Teller et E. Teller sur l'ordinateur MANIAC en 1953 [49] en utilisant la méthode Metropolis Monte Carlo (MC). Peu de temps après, la première simulation de dynamique moléculaire (MD) a été réalisée en 1956 par B. J. Alder et T. E. Wainwright [50] pour étudier la dynamique d'un ensemble de sphères dures. La méthode de simulation de Dynamique Moléculaire a été appliquée pour l'étude d'un liquide d'argon en 1964 par A. Rahman [51]. Depuis la pratique de la simulation numérique s'est étendue et de nouvelles méthodes ont émergées mais les algorithmes basiques MC et MD n'ont quasiment pas changé depuis les années 50.

Dans ce chapitre, nous allons présenter la méthode générale de la dynamique moléculaire classique et comment l'implémenter en pratique. Lorsque l'on réalise une simulation on doit construire un modèle qui reproduit au mieux les propriétés du système d'intérêt. Tous les systèmes étudiés dans les chapitres suivants sont présentés ici. Nous allons fournir les détails numériques à des fins de reproductibilité mais aussi décrire les propriétés statiques et dynamiques de ces systèmes.

2.1 Dynamique Moléculaire

Nous nous limiterons à la version classique de la dynamique moléculaire où le mouvement des particules suit les lois de la mécanique classique de Newton. Considérons un système de N particules avec les coordonnées $\{\mathbf{r}_i\}_{i=1,\dots,N}$ et les quantités de mouvement $\{\mathbf{p}_i\}_{i=1,\dots,N}$. Les particules sont traitées comme des objets ponctuels décrits par un hamiltonien classique

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V \quad (2.1)$$

Le premier terme est l'énergie cinétique qui dépend des masses atomiques m_i et le second est l'énergie potentielle qui décrit l'énergie d'interaction en fonction des coordonnées des particules

$$V = V(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \quad (2.2)$$

Nous supposons que l'on dispose d'une méthode pour construire V pour tout N , par exemple comme une somme d'interaction de paire. Les équations du mouvement de Hamilton,

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.3)$$

se réduisent pour l'Hamiltonien (2.1) à la seconde loi de Newton,

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i, \quad \mathbf{F}_i = -\frac{\partial V(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.4)$$

On peut voir que l'information cruciale pour la dynamique moléculaire est la donnée de l'énergie potentielle (2.2). Une fois donnée un état initial du système $\{\mathbf{r}_i(0), \mathbf{p}_i(0)\}$, les équations (2.4) sont intégrées numériquement pour donner les trajectoires de l'espace des phases :

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i(t) \quad \mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i(t) \quad (2.5)$$

La plupart du temps, l'expérimentateur réalise une série de mesures sur un certain intervalle de temps puis détermine la moyenne de ces mesures. L'idée derrière la dynamique moléculaire est la même, c'est d'ailleurs pourquoi on parle 'd'expériences numériques'. Le but de la dynamique moléculaire n'est pas de prédire exactement ce qui se produit lorsqu'un système a été préparé dans des conditions initiales connues car ceci ne correspond à aucune réalité accessible, mais d'étudier le comportement moyen d'un système qui a été préparé dans un état initial pour lequel on connaît quelque chose, par exemple l'énergie totale, c'est-à-dire caractérisé par un petit nombre de paramètres. L'avantage de la dynamique moléculaire est précisément qu'elle permet d'étudier le comportement d'un système en moyenne en calculant l'évolution temporelle de ce système numériquement et en moyennant la quantité d'intérêt sur un temps assez long. Les trajectoires ainsi déterminées (2.5) sont utilisées pour évaluer les propriétés statiques et dynamiques par des moyennes temporelles : on fait appelle alors au principe d'ergodicité,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \bar{\mathcal{A}}_t = \langle \mathcal{A} \rangle \quad (2.6)$$

où \mathcal{A} désigne une propriété quelconque, avec $\bar{\mathcal{A}}_t$ désignant sa moyenne temporelle et $\langle \mathcal{A} \rangle$ sa moyenne d'ensemble statistique. Cette égalité suppose que l'exploration de l'espace des phases est réalisé parfaitement et extensivement, c'est-à-dire que tout l'espace des phases a été exploré. Dans la pratique, où nos simulations sont de taille finie, on constate souvent que le postulat d'ergodicité est vérifié, au moins pour les liquides simples [52].

2.1.1 Mise en oeuvre de la DM

L'idée du programme de la Dynamique Moléculaire peut-être résumé en quelques étapes élémentaires :

- Initialisation du système c'est-à-dire sélection des positions et vitesses initiales.
- Calcul des forces sur toutes les particules.
- Intégration des équations du mouvement de Newton.

Les deux dernières étapes sont répétées autant de fois que nécessaire pour obtenir l'évolution temporelle du système durant le laps de temps désiré. Cet intervalle de temps est discrétisé en introduisant le pas de temps δt . A chaque pas de temps, il est nécessaire de calculer les forces sur toutes les particules et de mettre à jour toutes les positions en utilisant un schéma de différence finie approprié. Un bon algorithme d'intégration doit être réversible et symplectique. Le pas de temps doit être

suffisamment petit de sorte que les dérivées temporelles soient bien approchées par des expressions de différences finies. Afin d'obtenir une simulation significative dans l'ensemble microcanonique l'Hamiltonien (2.1) doit être conservé avec une bonne précision relative. L'ordre de grandeur typiquement utilisé pour le pas de temps est de l'ordre de la femtoseconde. Les parties les plus consommatrices de ressources sont les calculs des interactions à chaque pas de temps nécessaire pour calculer les forces qui agissent sur les particules. A titre d'exemple, si l'on considère que le champ de force est décrit par une somme d'interactions de paire, le temps CPU nécessaire pour évaluer les forces est de l'ordre de $\mathcal{O}(N^2)$. Il existe des techniques [53] pour réduire ce coût, on peut atteindre un temps CPU de l'ordre de $\mathcal{O}(N)$. Ne perdons pas de vue que notre but est de fournir des informations sur les propriétés macroscopiques de notre système. En pratique, il est impossible de gérer un nombre de particules proche de la limite thermodynamique, notre système est de taille finie et il est donc impératif de s'affranchir des effets de bords. Pour cela, on a recours aux conditions aux bords périodiques. Un fluide quelconque est ainsi représenté par N particules placées dans une boîte centrale cubique, dans notre cas, qui est répliquée dans toutes les directions de l'espace. Toute particule qui au cours de son mouvement sort (respectivement entre) de la boîte centrale de simulation, voit son image, localisée dans la boîte de simulation la plus proche, entrer dans (respectivement sortir de) la boîte centrale de simulation. Ainsi la boîte de simulation est toujours constituée de N particules pour les simulations effectuées dans les ensembles microcanoniques et canonique. Le caractère périodique du système ainsi généré nous contraint à effectuer certaines approximations quant au traitement des interactions entre particules. Il faut faire attention à prendre en compte correctement quelles particules interagissent effectivement entre elles. En particulier, l'approximation dite de 'l'image minimale' suppose que ce sont les images périodiques les plus proches qui interagissent entre elles et non pas les particules situées dans la même boîte centrale de simulation. Par ailleurs, l'introduction vigilante d'une sphère de troncature permet de supprimer les interactions au-delà d'une distance arbitraire. Il paraît absolument évident que ces approximations seront d'autant plus valables que la portée des interactions sera réduite. Si le cas des interactions de dispersion ou de répulsion, de portée limitée, ne pose techniquement en général aucune difficulté, il n'en va pas de même pour certaines interactions à longues portée comme les interactions électrostatiques. Pour faire face à cette situation, il est recommandé d'employer la méthode dite de somme d'Ewald, où la sommation est réalisée dans l'espace de Fourier au lieu de l'espace réel, pour décrire correctement les interactions à très longues portée.

2.1.2 Algorithme

De nombreux algorithmes existent pour intégrer numériquement les équations du mouvement (2.4). On ne traitera ici que l'algorithme original proposé par Loup Verlet appelé *Position Verlet* et sa variante qui a été amplement utilisée au cours des simulations réalisées dans cette thèse.

2.1.2.1 Algorithme de Verlet

On réalise les deux développements de Taylor suivants pour la position \mathbf{r} des N particules, l'un avec δt et l'autre avec $-\delta t$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2}\delta t^2 + \frac{d^3\mathbf{r}(t)}{6dt^3}\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (2.7)$$

et

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2}\delta t^2 - \frac{d^3\mathbf{r}(t)}{6dt^3}\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (2.8)$$

où \mathbf{v} désigne la vitesse, $\mathbf{f} = \mathbf{F}/m$, la force et m la masse de chacune des N particules. On somme les deux expressions 2.7 et 2.8 :

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \mathbf{f}(t)\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (2.9)$$

La nouvelle position $\mathbf{r}(t + \delta t)$ des particules à l'instant $t + \delta t$ où δt est le pas de temps de notre algorithme, est connue à partir des positions anciennes des particules aux deux instants précédents t et $t - \delta t$, ainsi qu'à partir de la force totale $\mathbf{f}(t)$ qui s'applique sur les particules à l'instant t . L'algorithme s'écrit en notant \mathbf{r}_n comme l'approximation numérique de $\mathbf{r}(n\delta t)$

$$\left\{ \mathbf{r}_{n+1} = 2\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n-1} + \delta t^2 \mathbf{f}(\mathbf{r}_n) \right. \quad (2.10)$$

Pour calculer la vitesse des particules à l'instant t , on est obligé d'écrire à nouveau un développement de Taylor à l'ordre 2 :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (2.11)$$

On connaît ainsi la position \mathbf{r} de chaque particule à l'instant $t + \delta t$ de la dynamique, et sa vitesse \mathbf{v} à l'instant précédent t de la dynamique, c'est-à-dire position et vitesse à deux instants décalés. Pour initier l'algorithme, on doit donner la position \mathbf{r} des particules aux instants initiaux $t = 0$ et $t = -\delta t$ de la simulation, on calcule la force totale \mathbf{f} qui s'exerce sur chaque particule à l'instant initial $t = 0$. L'algorithme permet d'intégrer ensuite les positions $\mathbf{r}(t + \delta t)$ aux instants ultérieurs. La qualité de la trajectoire générée (2.5) par dynamique moléculaire est directement reliée à la précision de l'algorithme utilisé : ici l'erreur commise sur la nouvelle position est à l'ordre δt^4 et à l'ordre δt^2 pour la nouvelle vitesse. L'erreur est d'autant plus grande que la durée de la simulation est longue. Typiquement, le nombre de pas que l'on peut réaliser en Dynamique Moléculaire est de l'ordre de 10^5 à 10^7 s, ce qui est raisonnable étant donné que pour de nombreux systèmes atomiques, les temps de relaxation des phénomènes sont inférieurs à 10^{-8} s. Pour obtenir les positions et les vitesses à l'instant $t + \delta t$, on peut utiliser l'algorithme proposé aussi par Verlet [54], l'algorithme *Position Verlet* qui s'écrit comme

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{r}_{n+1/2} = \mathbf{r}_n + \frac{1}{2}\delta t \mathbf{v}_n \\ \mathbf{v}_{n+1} = \mathbf{v}_n + \delta t \mathbf{f}(\mathbf{r}_{n+1/2}) \\ \mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_{n+1/2} + \frac{1}{2}\delta t \mathbf{v}_{n+1} \end{array} \right. \quad (2.12)$$

2.1.2.2 Variantes

Pour obtenir une meilleure précision des variantes de l'algorithme ont été développées [55]. Par exemple, l'algorithme *Leap-frog Verlet* est une variante qui amène à un algorithme pour les vitesses de précision en δt^3 sauf que les positions et les vitesses sont calculées à des instants alternés, ce qui pose problème si l'on veut vérifier la conservation de l'énergie totale. Une autre variante possible qui elle présente une stabilité numérique, est celle connue sous le nom de *Velocity Verlet*. On commence par écrire un développement de Taylor pour obtenir une expression de la position \mathbf{r} des particules à l'instant $t + \delta t$:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{f}_i(t)}{2}\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (2.13)$$

Pour obtenir les vitesses au même instant $t + \delta t$, il nous faut tout d'abord calculer la force \mathbf{f} au temps $t + \delta t$ qui s'exerce sur chaque particule. Pour cela on a besoin de calculer la dérivée de l'énergie potentielle du système pour les nouvelles positions $\mathbf{r}(t + \delta t)$. Si l'on reprend le développement de Taylor de \mathbf{r} en temps arrière en prenant l'instant $t + \delta t$ comme l'instant de référence dans le développement, on a alors :

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{v}(t + \delta t)\delta t + \frac{\mathbf{f}(t + \delta t)}{2}\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (2.14)$$

En additionnant les expressions (2.13) et (2.14), on obtient :

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}(\mathbf{f}(t + \delta t) + \mathbf{f}(t))\delta t + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (2.15)$$

Les positions \mathbf{r} et les vitesses \mathbf{v} de chaque particule du système sont connues exactement au même instant de la dynamique en $t + \delta t$. Pour initier l'algorithme, on doit donner la position \mathbf{r} , la vitesse \mathbf{v} et la force \mathbf{f} pour chaque particule du système à l'instant initial $t = 0$ de la simulation. L'algorithme permet d'intégrer ensuite les positions et les vitesses. En notant \mathbf{r}_n comme l'approximation numérique de $\mathbf{r}(n\delta t)$ et \mathbf{v}_n celle de $\mathbf{v}(n\delta t)$, où n est le nombre de pas, l'algorithme *Velocity Verlet* s'écrit :

$$\begin{cases} \mathbf{v}_{n+1/2} = \mathbf{v}_n + \frac{1}{2}\delta t\mathbf{f}(\mathbf{r}_n) \\ \mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n + \delta t\mathbf{v}_{n+1/2} \\ \mathbf{v}_{n+1} = \mathbf{v}_{n+1/2} + \frac{1}{2}\delta t\mathbf{f}(\mathbf{r}_{n+1}) \end{cases} \quad (2.16)$$

Si cet algorithme est conceptuellement plus simple que l'algorithme *Position Verlet*, il est néanmoins légèrement plus coûteux puisque les forces doivent être calculées à $t + \delta t$ et gardées en mémoire à l'instant précédent t .

D'autres algorithmes écrits à des ordres supérieurs existent. Ils peuvent s'avérer plus précis, mais seront toujours plus coûteux en temps de calcul, car il faut garder en mémoire beaucoup plus de données. De plus, ils ne permettent pas forcément de conserver des grandeurs comme l'énergie totale du système. Les algorithmes présentés ci-dessus sont en général les meilleurs compromis précision/rapidité/conservation des grandeurs, et sont ceux que l'on rencontre le plus fréquemment dans les codes de dynamique moléculaire de la littérature.

2.2 Systèmes étudiés

La qualité des trajectoires générées repose en grande partie sur le choix du champ de force (2.2). Celui-ci doit être judicieusement choisi pour représenter au mieux les interactions entre les particules et donc de la 'physique' du système étudié. Nous allons maintenant faire l'inventaire pour chaque système étudié du champ de force utilisé et de la procédure d'obtention de la configuration initiale. Cette dernière consiste à définir une boîte de simulation, qui dans notre cas sera systématiquement cubique, dans laquelle sont placées les particules, non pas aléatoirement mais selon un réseau périodique pour éviter les chevauchements. La simulation consiste ensuite en une ou plusieurs phases d'équilibration et une phase de production. La phase d'équilibration a pour but d'amener le système d'une configuration initiale à une configuration représentative du système. Pour cela, un échantillonnage avec des conditions thermodynamiques imposées est réalisé. Généralement, le système est en contact avec un réservoir qui impose à un système un nombre N de particules fixe, une température T et une pression P (ensemble NPT) ou encore on peut imposer à un système de volume fixe V contenant une nombre donné N de particules une température (ensemble canonique NVT). Dans notre étude, la phase de production a été systématiquement réalisée dans l'ensemble microcanonique (NVE) i.e le nombre de particules, le volume et l'énergie totale sont fixés.

2.2.1 Fluide d'argon

Pour décrire les interactions entre deux atomes au sein d'un gaz monoatomique de type gaz rare, ici l'argon, il est très populaire d'utiliser le potentiel Lennard-Jones (LJ). Celui-ci rend compte à la fois des répulsions à courte portée et des attractions de Van Der Waals :

$$V_{12-6}(\mathbf{r}_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{\mathbf{r}_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{\mathbf{r}_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2.17)$$

où $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ est la distance entre les particules i et j , ε est l'énergie qui décrit la profondeur du puits à son minimum et σ représente la distance entre deux atomes à laquelle les forces attractives et répulsives sont égales. Pour le fluide d'argon les paramètres utilisés sont les même que ceux dans [50] et sont reportés dans le tableau 2.1.

| atome | σ (Å) | ε/k_B (K) |
|-------|--------------|-----------------------|
| Ar | 3.405 | 119.8 |

TABLE 2.1 – Paramètres LJ pour le fluide d'argon

Nous avons considéré deux conditions thermodynamiques : le premier au point triple (T) et le second à des conditions supercritiques (SC), environ 40% plus dense et 20% plus chaud que le point critique, afin d'investiguer deux états très différents

mais étant assez dense, loin du régime dilué où les collisions binaires prédominent. En unités réduites, ces états correspondent à des densités de $\rho^* = \rho\sigma^3 = 0.5$ et 0.85 et des températures de $T^* = k_B T/\varepsilon = 1.5$ et 0.75 respectivement. Les systèmes sont composés de 10^4 particules LJ dans une boîte cubique de longueur 92.433 \AA and 77.442 \AA respectivement. Les conditions aux bords périodiques ont été utilisées dans toutes les directions de l'espace et les interactions sont calculées en utilisant un rayon de coupure de $r_c = 11 \text{ \AA}$. Pour réaliser la Dynamique Moléculaire, nous avons utilisé le code DL_POLY [56]. Les équations du mouvement de Newton ont été résolues en utilisant l'algorithme *Velocity Verlet* avec un pas de temps de 1 fs où la masse des particules LJ est la masse atomique de l'argon $m = 39.948 \text{ u.a.}$ Tout d'abord, le système a été équilibré à la température désirée pendant 500 ps en réalisant une trajectoire de dynamique moléculaire dans l'ensemble statistique NVT en utilisant le thermostat de Langevin [56] avec une constante de relaxation de friction égale à 2.0 ps . Muni ainsi de notre configuration initiale, les propriétés ont été déterminées à partir d'une trajectoire de 10 ns dans l'ensemble statistique NVE. Les positions et les vitesses sont sauvegardées toutes les picosecondes pour les analyses de la section 2.3 et du chapitre 4.

Nous avons aussi réalisé des simulations où la masse du soluté a été augmentée pour étudier la limite Brownienne dans la section 4.4. Pour cela six rapports ont été considérés : $M/m = 1, 2, 3, 5, 10$ où M , est la masse de la particule de soluté et m , la masse de la particule de solvant. Le fluide est considéré dans l'état (SC) présenté précédemment. La procédure consiste, au fur et à mesure que le rapport augmente, de réaliser une étape d'équilibration dans l'ensemble NVT avec un thermostat de Langevin où la constante de relaxation de friction vaut 2.0 ps . Les équations du mouvement de Newton ont été résolues en utilisant l'algorithme *Velocity Verlet* avec un pas de temps de 2 fs et avec un rayon de coupure de $r_c = 11 \text{ \AA}$ pour obtenir une trajectoire de 500 ps . Puis 1000 trajectoires de 1 ns dans l'ensemble statistique NVE ont été réalisées en utilisant l'algorithme *Velocity Verlet* avec un pas d'intégration de 1 fs et avec un rayon de coupure de $r_c = 10 \text{ \AA}$. Les positions et les vitesses sont sauvegardées toutes les picosecondes pour les analyses.

Pour l'étude aux temps longs au chapitre 3, les propriétés ont été déterminées à partir d'une trajectoire générée de 500 ps dans l'ensemble NVE en utilisant l'algorithme *Velocity Verlet* avec un pas d'intégration de 1 fs et avec un rayon de coupure de $r_c = 10 \text{ \AA}$. Les positions et les vitesses sont sauvegardées toutes les femtosecondes pour les analyses et les moyennes par blocs ont été prises sur un dixième de la trajectoire totale.

2.2.2 Eau

De nombreux modèles d'eau existent dont le nombre de sites peut varier de 1 à 5 . Des comparaisons systématiques entre les différents modèles sont disponibles dans la littérature [57, 58]. Nous avons utilisé tout d'abord un modèle très populaire : le

modèle TIP4P [59]. Ce modèle est rigide et non-polarisable. Il comporte 4 sites : un centre de force Lennard-Jones est porté par l'atome d'oxygène et chaque atome d'hydrogène porte une charge partielle positive et la charge partielle négative est portée par un centre de force distinct sans masse, situé sur la bissectrice de l'angle $\widehat{\text{HOH}}$. La figure 2.1 donne une représentation schématique de la géométrie de ce modèle dont les paramètres sont reportés avec les paramètres d'interaction dans le tableau 2.2. Pour étudier l'eau à l'état surfondu, nous avons choisi le modèle TIP4P/2005 [60] car il présente la particularité de reproduire correctement le diagramme des phases de l'eau. Ce modèle est très semblable au modèle TIP4P. La figure 2.1 donne une représentation schématique de la géométrie de ce modèle dont les paramètres sont reportés avec les paramètres d'interaction dans le tableau 2.3.

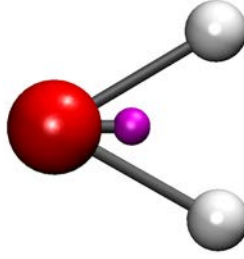


FIGURE 2.1 – Représentation schématique de la géométrie des modèles TIP4P et TIP4P/2005. La molécule est composée d'un atome d'oxygène (rouge), de deux atomes d'hydrogènes (blanc) et d'un atome supplémentaire (violet).

| atomes | σ (Å) | ε/k_B (K) | masse (u.a.) | charge (e) |
|------------------------|--------------|-----------------------|--------------|------------|
| O | 3.15365 | 77.937552 | 16.00 | 0 |
| H | 0 | 0 | 1.00 | 0.52 |
| M | 0 | 0 | 0.00 | -1.04 |
| d_{OH} | | | | 0.9572 Å |
| d_{OM} | | | | 0.150 Å |
| $\widehat{\text{HOH}}$ | | | | 104.52° |

TABLE 2.2 – Paramètres pour le modèle TIP4P

Pour le modèle TIP4P, le système est à la température $T = 298$ K, la pression $p = 1$ bar et la densité vaut $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$. Nous sommes partis de la configuration initiale donnée par [56] contenant 7263 molécules d'eau dans une boîte cubique de longueur 60.266 Å. Les conditions aux bords périodiques ont été utilisées dans toutes les directions et les interactions sont calculées en utilisant un rayon de

| atomes | σ (Å) | ε/k_B (K) | masse (u.a) | charge (e) |
|-----------------|--------------|-----------------------|-------------|------------|
| O | 3.1589 | 93.2 | 16.00 | 0 |
| H | 0 | 0 | 1.00 | 0.5564 |
| M | 0 | 0 | 0.00 | -1.1128 |
| d_{OH} | | | | 0.9572 Å |
| d_{OM} | | | | 0.1546 Å |
| \widehat{HOH} | | | | 104.52° |

TABLE 2.3 – Paramètres pour le modèle TIP4P/2005

coupure de $r_c = 9$ Å. Pour réaliser la dynamique moléculaire nous avons utilisé le code DL_POLY [56]. Les équations du mouvement de Newton ont été résolues en utilisant l'algorithme *Velocity Verlet* avec un pas de temps de 1 fs où la masse des atomes sont égales aux masses atomiques. L'ensemble des propriétés ont été déterminées à partir d'une trajectoire de 10 ns dans l'ensemble statistique NVE. Les positions et les vitesses sont sauvegardées toutes les picosecondes pour les analyses.

Pour le modèle TIP4P/2005, le système étudié est composé de 10^4 molécules d'eau dans une boîte cubique à température ambiante $T = 298$ K, à pression $p = 1$ bar et de densité $\rho \simeq 1.00$ g.cm⁻³. La configuration initiale a été générée avec Packmol [61]. Les conditions aux bords périodiques ont été utilisées dans toutes les directions et les interactions sont calculées en utilisant un rayon de coupure de $r_c = 18.9534$ Å. Pour réaliser la dynamique moléculaire nous avons utilisé le code DL_POLY [56]. Les équations du mouvement de Newton ont été résolues en utilisant l'algorithme *Velocity Verlet* avec un pas de temps de 1 fs où la masse des atomes sont égales aux masses atomiques. Dans un premier temps, le système a été équilibré pendant 500 ps en réalisant une trajectoire de Dynamique Moléculaire dans l'ensemble statistique NPT avec des constantes de relaxation égales à 0.5 ps et 0.2 ps respectivement pour le thermostat et le barostat [62]. Puis le système est équilibré à la température désirée dans l'ensemble statistique canonique NVT en utilisant le thermostat de Nosé-Hoover [63] avec une constante de relaxation égale à 0.5 ps. Muni ainsi de notre configuration initiale, l'ensemble des propriétés ont été déterminées à partir d'une trajectoire de 1 ns dans l'ensemble statistique NVE. Pour obtenir ce système aux différentes température $T = 300$ K, 298 K, 290 K, 280 K, 260 K et 250 K désirées, deux étapes d'équilibration ont été effectuées avant de réaliser la trajectoire dans l'ensemble NVE décrite précédemment. Ces étapes d'équilibrations ont été réalisées au fur et à mesure que l'on descend en température. La première consiste à effectuer une trajectoire de 300 ps dans l'ensemble statistique NPT avec des constantes de relaxation égales à 0.5 ps et 0.2 ps respectivement pour le thermostat et le barostat [62]. Les densités obtenues sont représentées sur la figure 2.2 et comparées aux résultats obtenus par les auteurs du modèle TIP4P/2005 [60] : on obtient un

accord satisfaisant. Puis une seconde trajectoire de 350 ps dans l'ensemble statistique NVT en utilisant le thermostat de Nosé-Hoover avec des constantes de relaxation égales à 0.5 ps. A chaque fois, les équations du mouvement de Newton ont été résolues en utilisant l'algorithme *Velocity Verlet* avec un pas de temps de 1 fs.

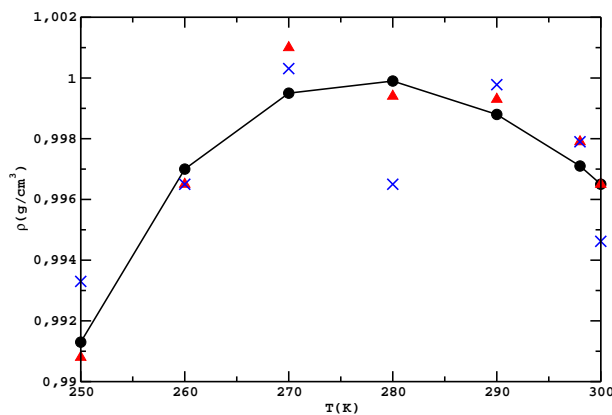


FIGURE 2.2 – Densité du modèle TIP4P/2005 à 1 bar obtenue par [60] (triangles rouges) comparée à nos simulations (croix bleus) et aux résultats expérimentaux (cercles noirs).

2.2.3 Tétrachlorométhane et trichlorofluorométhane

Le liquide de tétrachlorométhane peut être considéré comme l'un des modèles de liquide moléculaire les plus simples. C'est un solvant inorganique fréquemment utilisé à température ambiante même si son usage tend à diminuer en raison de sa forte toxicité. Il présente la particularité d'avoir une forte symétrie moléculaire. Nous avons aussi étudié le fluide de trichlorofluorométhane à pression et température élevée dont le choix sera justifié dans la suite du manuscrit.

Nous avons ainsi simulé un fluide de tétrachlorométhane, de formule brute CCl_4 et un fluide de trichlorofluorométhane, de formule brute CCl_3F . Ces molécules ont été considérées rigides et chaque atome comme un centre Lennard-Jones. Les paramètres LJ pour CCl_4 ont été pris de la littérature [64]. Par contre pour CCl_3F les paramètres ont été construits en utilisant les règles de mélanges de Lorentz-Berthelot. Pour rappel, ces règles de mélange permettent de déterminer l'ensemble des paramètres nécessaires, associés aux différents couples (i, j) où i et j réfèrent au type d'atome considéré :

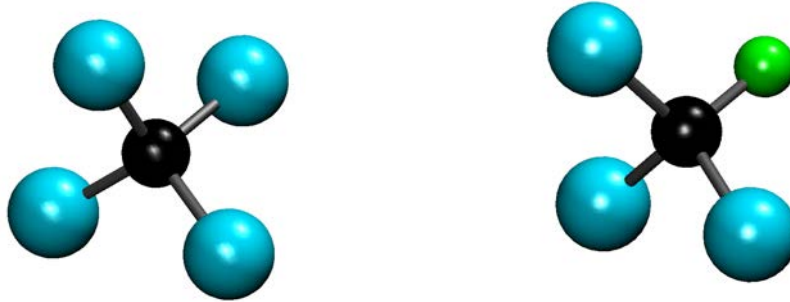
$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (2.18)$$

et

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.19)$$

Les figures 2.3a et 2.3b représentent schématiquement les géométries de ces modèles dont les paramètres sont reportés avec les paramètres d'interaction dans les

tableaux 2.4, 2.5 et 2.6.



- (a) Représentation du modèle CCl_4 avec ses 5 centres de force. La molécule est composée d'un atome de carbone (noir) et de quatre atomes de chlore (bleu).
- (b) Représentation du modèle CCl_3F avec ses 5 centres de force. La molécule est composée d'un atome de carbone (noir), de trois atomes de chlore (bleu) et d'un atome de fluor (vert).

FIGURE 2.3 – Représentation des modèles CCl_4 et CCl_3F

Le fluide de CCl_4 est à température $T = 300$ K, à densité $\rho = 1.58 \text{ g.cm}^{-3}$ et sous pression $p = 1$ bar. Le système est composé de 13824 molécules soit une boîte de simulation de 130.718 \AA . La configuration initiale a été générée avec Packmol [61]. Les conditions aux bords périodiques ont été utilisées dans toutes les directions et les interactions sont calculées en utilisant un rayon de coupure de $r_c = 11.0 \text{ \AA}$. Pour réaliser le dynamique moléculaire nous avons utilisé le code DL_POLY [56]. Le fluide de CCl_3F , lui, est à température $T = 460.0$ K, à densité $\rho = 1.15 \text{ g.cm}^{-3}$, sous pression $p = 208$ bar. Le système est composé de 10000 molécules soit une boîte de simulation de 124.936 \AA . La configuration initiale a été générée avec Packmol [61]. Les conditions aux bords périodiques ont été utilisées dans toutes les directions et les interactions sont calculées en utilisant un rayon de coupure de $r_c = 20.4 \text{ \AA}$. Pour réaliser le dynamique moléculaire nous avons utilisé le code DL_POLY [56]. Pour les deux systèmes, les équations du mouvement de Newton ont été résolues en utilisant l'algorithme *Velocity Verlet* avec un pas de temps de 1 fs où la masse des atomes sont égales aux masses atomiques. Dans un premier temps, le système a été équilibré pendant 500 ps en réalisant une trajectoire de dynamique moléculaire dans l'ensemble statistique NVT en utilisant le thermostat Hoover [63] avec des constantes de relaxation égales à 0.5 ps. Muni ainsi de notre configuration initiale, l'ensemble des propriétés ont été déterminées à partir d'une trajectoire de 100 ps avec un pas d'écriture de 1 fs dans l'ensemble statistique NVE.

| | atomes | masse (u.a.) | charge (e) |
|--------------------|--------|--------------|------------|
| <hr/> | | | |
| CCl ₄ | C | 12 | 0.248 |
| | Cl | 35 | -0.062 |
| <hr/> | | | |
| CCl ₃ F | C | 12.011 | 0.5395 |
| | Cl | 35.453 | -0.1068 |
| | F | 3.435 | -0.1068 |

TABLE 2.4 – Paramètres pour les modèles CCl₄ et CCl₃F

| paire d'atomes | σ_{ij} (Å) | ε_{ij}/k_B (K) |
|--------------------------|-------------------|----------------------------|
| C-C | 3.80 | 25.1614 |
| Cl-Cl | 3.47 | 133.8586 |
| C-Cl | 3.635 | 58.03507 |
| <hr/> | | <hr/> |
| d_{CCl} | | 1.769 Å |
| $\widehat{\text{ClCCl}}$ | | 109.49° |

TABLE 2.5 – Paramètres LJ pour les modèles CCl₄

| paire d'atomes | σ_{ij} (Å) | ε_{ij}/k_B (K) |
|--------------------------|-------------------|----------------------------|
| C-C | 3.40 | 43.277608 |
| Cl-Cl | 3.471 | 133.35542 |
| C-Cl | 3.435 | 75.96909629 |
| F-F | 3.118 | 30.696908 |
| F-C | 3.259 | 36.44843963 |
| F-Cl | 3.295 | 63.9812399 |
| <hr/> | | <hr/> |
| d_{CF} | | 1.348969 |
| d_{CCl} | | 1.779217 |
| $\widehat{\text{ClCCl}}$ | | 107.887162° |

TABLE 2.6 – Paramètres LJ pour les modèles CCl₃F

2.2.4 Ions aqueux

Nous avons étudié des ions aqueux tel que Li^+ , Na^+ , K^+ , Cl^- par un modèle polarisable implémenté dans cp2k [65]. Nous avons utilisé le champ de force polarisable développé par S.Tazi au cours de sa thèse au laboratoire PHENIX [66]. La stratégie employée pour développer ce champ de force permet de reproduire correctement les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques. Les calculs utilisés pour obtenir les paramètres du champ de force classique ont été effectués à partir de calculs ab initio. La méthodologie pour obtenir ces paramètres transférables n'est pas présentée ici. Nous nous réduirons à présenter le champ de force classique obtenu et les différents paramètres utilisés.

L'énergie totale du système est décomposée en quatre termes :

$$V_{tot} = V_{charge} + V_{disp} + V_{rep} + V_{pol} \quad (2.20)$$

Les potentiels présentés par la suite sont utilisés pour les interactions entre l'ion et l'eau. Pour le calcul d'interaction coulombien entre deux atomes I et J, on a

$$V_{charge} = \sum_{I,J>1} \frac{q^I q^J}{r_{IJ}} \quad (2.21)$$

où q représente les charges formelles, dans notre cas -1 ou +1. Le potentiel de dispersion inclut les termes dipôle-dipôle et dipôle-quadripôle

$$V_{disp} = - \sum_{I,J>1} \left[f_6^{IJ}(r_{IJ}) \frac{C_6^{IJ}}{r_{IJ}^6} + f_8^{IJ}(r_{IJ}) \frac{C_8^{IJ}}{r_{IJ}^8} \right] \quad (2.22)$$

et les corrections à court portée sont décrites en utilisant les fonction de Tang-Toennies f_n^{IJ} qui sont de la forme

$$f_n^{IJ} = 1 - e^{-b_D^{IJ} r_{IJ}} \sum_{k=0}^n \frac{(b_D^{IJ} r_{IJ})^k}{k!} \quad (2.23)$$

Le potentiel de répulsion est décrit tout simplement comme une décroissance exponentielle

$$V_{rep} = \sum_{I,J>1} A^{IJ} e^{-B^{IJ} r_{IJ}} \quad (2.24)$$

Enfin, les effets électrostatiques à plusieurs corps sont décrits à l'aide de l'introduction de dipôles μ^I qui sont traités comme des degrés de liberté supplémentaires et obtenus à chaque pas de temps de la MD en minimisant l'énergie de polarisation

$$V_{pol} = \sum_I \frac{1}{2\alpha^I} |\mu^I|^2 + \sum_{IJ} \left[(q^I \mu_\alpha^J g^{IJ}(r_{IJ}) - q^J \mu_\alpha^I g^{JI}(r_{IJ})) T_{IJ}^\alpha - \mu_\alpha^I \mu_\beta^J T_{IJ}^{\alpha\beta} \right] \quad (2.25)$$

avec α^I la polarisabilité de l'ion et où la convention de sommation d'Einstein est supposée. T sont les tenseurs d'interaction multipolaire. Une correction à courte

| atomes | σ (Å) | ε (kcal/mol) | charge (e) |
|-----------------|--------------|--------------------------|------------|
| O | 3.2340 | 0.1825 | |
| H | | | 0.5190 |
| M | | | -1.444 |
| <hr/> | | | |
| d_{OH} | | | 0.9752 Å |
| d_{OM} | | | 0.215 Å |
| \widehat{HOH} | | | 104.52° |

TABLE 2.7 – Paramètres du modèle Dang-Chang

portée à l'expansion multipolaire du type Tang-Toennies est utilisée

$$g^{IJ}(r_{IJ}) = 1 - c^{IJ} e^{-b^{IJ} r_{IJ}} \sum_{k=0}^4 \frac{(b^{IJ} r_{IJ})^k}{k!} \quad (2.26)$$

L'eau est décrite avec un modèle compatible avec la forme introduite ci-dessus, développée par Dang-Chang [67]. Ce modèle est très similaire au modèle d'ion polarisable (PIM) excepté pour les contributions de dissipation et de répulsion sont représentées par un potentiel LJ et par l'absence d'amortissement à courte portée de l'interaction charge-dipole. Le modèle d'eau de Dang-Chang (DC) est rigide et formé de quatre sites dont un site additionnel virtuel le long de l'axe de symétrie de la molécule, qui porte une charge partielle négative et le dipôle induit. Comme pour les modèles TIP4P et TIP4P/2005, le modèle DC présente un site LJ unique qui est l'atome d'oxygène. Les paramètres du modèle DC sont reportés table 2.7.

Les paramètres PIM pour les interactions eau-ion sont reportés dans les tableaux 2.8, 2.9. Comme pour les interactions eau-eau, les effets de répulsions et dispersion impliquent uniquement l'atome d'oxygène. Pour le cas où l'on traite des cations, les interactions électrostatiques impliquent le site additionnel M. Le paramètre d'amortissement b_D nécessaire pour l'interaction de dispersion pour des ions monovalent est choisi équivalent à celui correspondant à l'interaction cation-chlorure. L'amortissement électrostatique est fait entre celui du dipôle de l'eau et de la charge du cation ou entre le chlorure et les charges de l'eau. Dans le cas du chlorure il n'y a pas d'amortissement de la dispersion.

| système | $A^{\text{ion-O}}$ | $B^{\text{ion-O}}$ | $C_6^{\text{ion-O}}$ | $C_8^{\text{ion-O}}$ | b_D | $b^{\text{ion-M}}$ | $c^{\text{ion-M}}$ |
|----------------------|--------------------|--------------------|------------------------|------------------------|-------|--------------------|------------------------|
| Li ⁺ -eau | 24.75 | 4.094 | 1.103×10^{-2} | 1.037×10^{-2} | 3.000 | 4.011 | 2.950 |
| Na ⁺ -eau | 711.1 | 5.061 | 1.335×10^{-1} | 1.572×10^{-1} | 3.000 | 1.562 | 6.839×10^{-1} |
| K ⁺ -eau | 125.7 | 3.735 | 7.530×10^{-1} | 1.206 | 3.000 | 1.315 | 4.623×10^{-1} |

TABLE 2.8 – Paramètres pour les interactions cations-ion

| système | $A^{\text{ion-O}}$ | $B^{\text{ion-O}}$ | $C_6^{\text{ion-O}}$ | $C_8^{\text{ion-O}}$ | $b^{\text{ion-H}}$ | $c^{\text{ion-H}}$ | $b^{\text{ion-M}}$ | $c^{\text{ion-M}}$ |
|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Cl ⁻ -eau | 499.6 | 3.560 | 2.039 | 4.296 | 4.794 | 1.093 | 2.444 | -1.901 |

TABLE 2.9 – Paramètres pour les interactions anion-ion

| système | $A^{\text{ion-O}}$ | $B^{\text{ion-O}}$ | $C_6^{\text{ion-O}}$ | $C_8^{\text{ion-O}}$ | b_D | $b^{\text{ion-M}}$ | $c^{\text{ion-M}}$ |
|----------------------|--------------------|--------------------|------------------------|------------------------|-------|--------------------|------------------------|
| Li ⁺ -eau | 24.75 | 4.094 | 1.103×10^{-2} | 1.037×10^{-2} | 3.000 | 4.011 | 2.950 |
| Na ⁺ -eau | 711.1 | 5.061 | 1.335×10^{-1} | 1.572×10^{-1} | 3.000 | 1.562 | 6.839×10^{-1} |
| K ⁺ -eau | 125.7 | 3.735 | 7.530×10^{-1} | 1.206 | 3.000 | 1.315 | 4.623×10^{-1} |

TABLE 2.10 – Paramètres pour les interactions cations-ion

Les systèmes étudiés sont composés de 999 molécules d'eau de type Dang-Chang et d'une ion à température $T = 298$ K. La densité est de $\rho = 0.997$ g.cm⁻³ ce qui correspond à une boîte de simulation de longueur $L_{box} = 31.065$ Å avec des conditions aux bords périodiques avec un rayon de coupure de $r_c = 15.5325$ Å. L'étape d'équilibration est effectuée dans l'ensemble statistique NVT pendant 300 ps avec un pas de temps d'intégration des équations du mouvement de 1 fs. Le thermostat utilisé est le thermostat CSVN [68] avec une constante de temps de 1 ps. Puis 100 trajectoires de 100 ps sont effectuées dans l'ensemble statistique NVE avec un pas d'écriture de 1 fs pour les positions, les vitesses et les dipôles.

2.3 Propriétés

2.3.1 Propriétés statiques

La densité atomique d'un système est calculée simplement comme le rapport du nombre d'atomes par unité de volume.

$$\rho_0 = \frac{N}{V} \quad (2.27)$$

Cette quantité renseigne sur la structure globale d'un système mais ne nous apporte pas d'informations sur la structure locale. Pour cela, il est commun d'utiliser la fonction de distribution radiale, notée $g(r)$. Cette fonction mesure le nombre moyen de particules dans une coquille de rayon r et d'épaisseur dr , centrée sur une particule donnée et normalisée par la quantité de particules dans cette même coquille pour un gaz idéal. Cette définition justifie que la fonction de distribution radiale tende vers 1 pour les grandes valeurs de r . Autrement dit, elle représente la probabilité à l'équilibre thermodynamique de trouver une particule à une distance r d'une particule donnée. En pratique, en considérant une répartition homogène des particules dans l'espace, on calcule la fonction de distribution radiale comme une moyenne d'ensemble sur des paires de particules $\{\alpha, \beta\}$ de la manière suivante :

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V}{N_\alpha N_\beta 4\pi r^2 dr} \left\langle \sum_i^{N_\alpha} \sum_{j, i \neq j}^{N_\beta} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (2.28)$$

où $r_{ij} = |r_j - r_i|$, N_α le nombre de particules α , N_β le nombre de particules β . De plus, cette fonction peut-être intégrée pour obtenir le nombre de coordination i.e le nombre de particules voisines, dans une sphère de coordination donnée. Cependant, la fonction de distribution radiale ne peut pas être directement comparée à des données expérimentales, pour cela, il faut utiliser le lien existant entre la fonction de distribution radiale et le facteur de structure qui lui peut-être mesuré expérimentalement par des expériences de diffraction de neutrons ou de rayon X [69]. La figure 2.4 représente les fonctions de distribution radiale typique d'un liquide monoatomique, ici pour les deux systèmes (T) et (SC). Tous deux présentent un premier pic intense situé à une distance de 3.7 Å. Ce pic correspond, dans un liquide considéré

parfaitement homogène, à la probabilité de rencontrer deux atomes d'argon séparé de cette distance. Il caractérise la première sphère de solvation. La déplétion observée juste après ce premier pic s'explique par des considérations stériques : il est en effet moins probable de trouver des atomes d'argon près de la région de haute densité précédente. On observe ensuite des oscillations avec des extrema de moins en moins importants jusqu'à atteindre la valeur asymptotique 1. On remarque que pour les deux systèmes au moins deux couches de solvation sont bien définies avec un fluide plus structuré pour (T) et une distance de moindre approche légèrement plus faible pour (SC). Ces structures locales sont en accord avec les résultats obtenus dans la littérature [70]. Pour les molécules rigides CCl_3F et CCl_4 , on peut observer

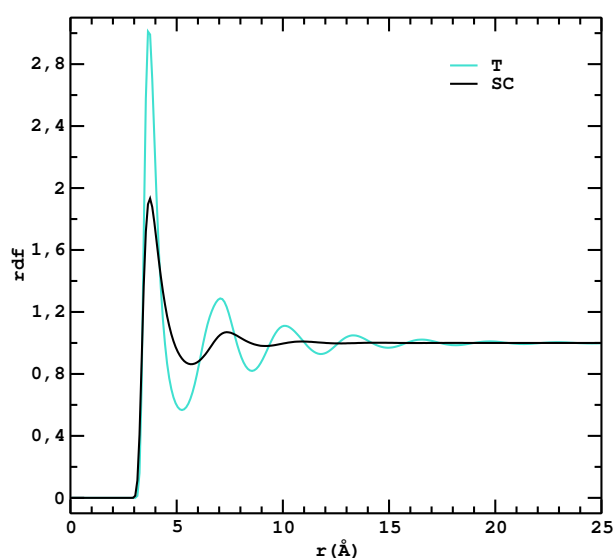


FIGURE 2.4 – Fonctions de distribution radiales entre les atomes d'argon pour les systèmes (T) et (SC).

toutes les combinaisons de paires d'atomes possibles C-C, C-Cl, Cl-Cl, C-F, F-Cl et F-F. Les fonctions de distribution radiale pour le fluide composé de molécules CCl_4 , représentées sur la figure 2.5, sont en accord avec ceux obtenus pour un modèle polarisable [71]. On observe aussi un pic principal de $g_{\text{CC}}(r)$ à 5.56 Å. Pour le fluide de CCl_3F , il n'existe pas d'analyse à cette température et pression dans la littérature. Cependant les résultats présentés sur les figures 2.6 semblent cohérents. Le pic principale de $g_{\text{CC}}(r)$ est à la même distance que pour CCl_4 et l'amplitude des oscillations est un peu plus faible. Les fonctions de distribution radiale $g_{\text{CCl}}(r)$ et $g_{\text{ClCl}}(r)$ sont similaires à celle du fluide de CCl_4 mais légèrement modifiées ce qui est dû à la présence de l'atome de fluor. On observe que $g_{\text{CF}}(r)$ présente un premier pic principal scindé en deux à 4.8 Å et à 6.0 Å étant donné que la molécule n'est pas un tétraèdre régulier.

Enfin pour les différents modèles d'eau, on trouve un excellent accord entre les fonctions de distribution radiale obtenues et celles obtenues dans la litté-

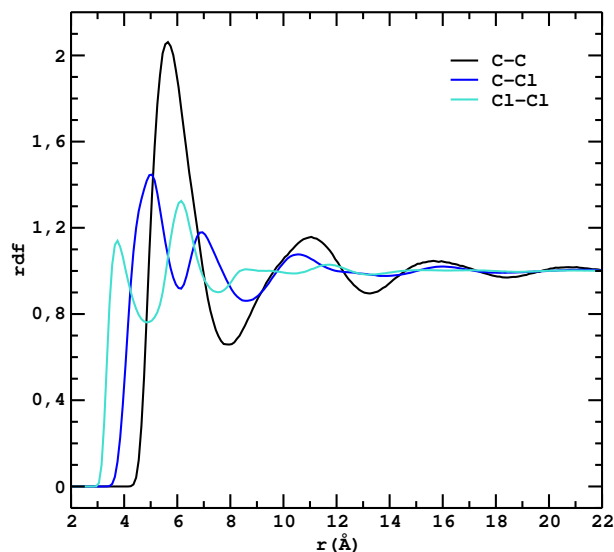


FIGURE 2.5 – Fonctions de distribution radiales pour le fluide composé de molécules CCl_4 .

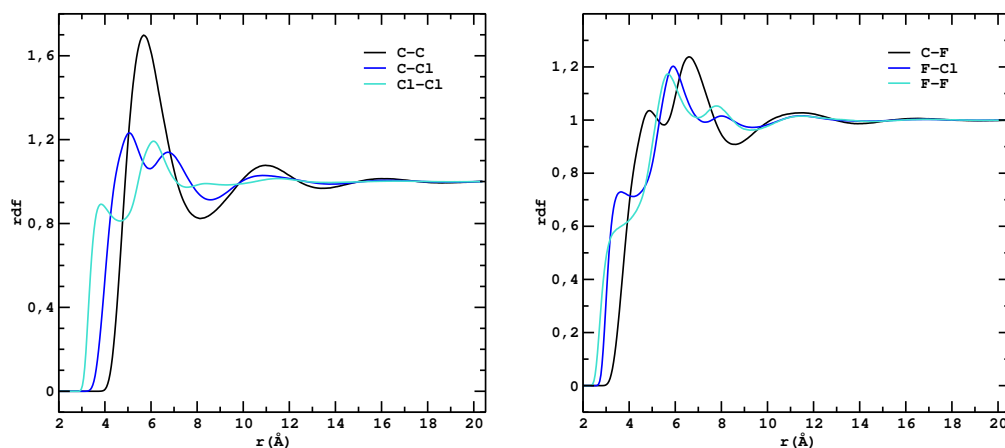


FIGURE 2.6 – Fonctions de distribution radiales pour le fluide composé de molécules CCl_3F .

ture [72, 73]. La figure 2.7 représente les fonctions de distribution radiale des différentes paires d'atomes considérées pour le modèle d'eau TIP4P. Ce profil particulier s'explique par la géométrie tétraédrique de l'eau liquide. En particulier, cet arrangement spatial se voit sur la fonction de distribution radiale hydrogène-oxygène qui présente deux pics marqués qui proviennent des deux hydrogènes des molécules d'eau situés dans la première couche de solvation. Si l'eau ne possédait pas de structure spatiale localement tétraédrique, on ne distinguerait pas ces deux pics mais un seul, dû à la contribution moyenne des hydrogènes. Les fonctions de distribution radiales pour le modèle TIP4P/2005 en fonction de la température sont présentées sur les

figures 2.8, 2.9 et 2.10. On remarque que les pics des différentes fonctions de distributions radiales sont situés aux mêmes distances aux différentes températures. On constate que lorsque la température diminue, les extrema des pics deviennent plus importants et que les largeurs de ces pics diminuent comme cela est attendu.

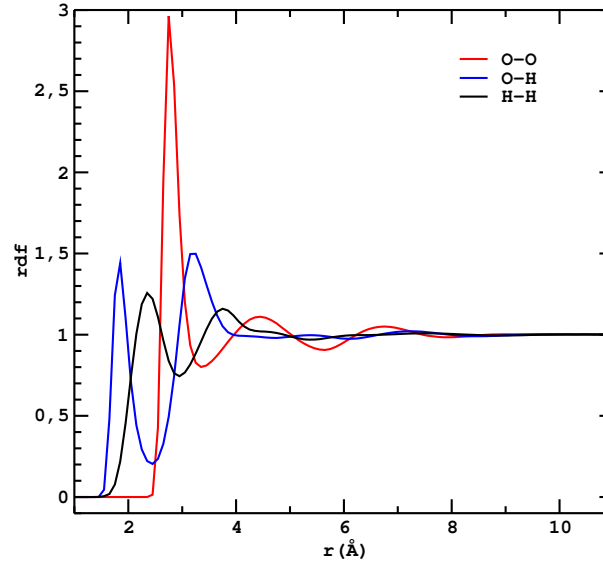


FIGURE 2.7 – Fonctions de distribution radiales pour le fluide TIP4P.

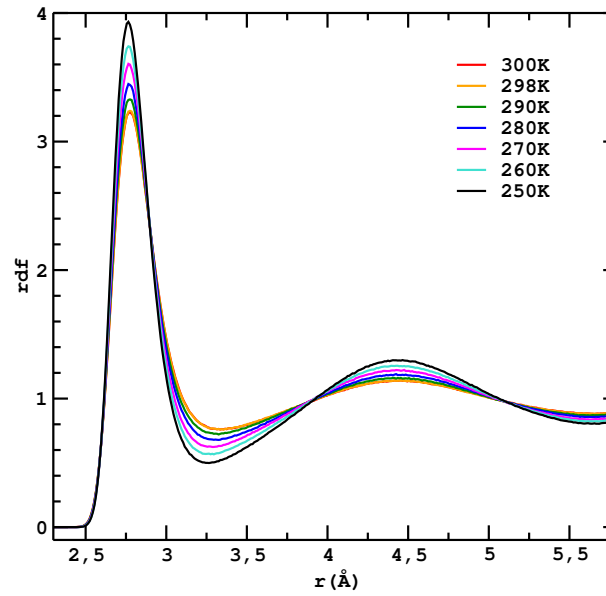


FIGURE 2.8 – Fonctions de distribution radiales du couple O-O pour le fluide TIP4P/2005 aux différentes températures.

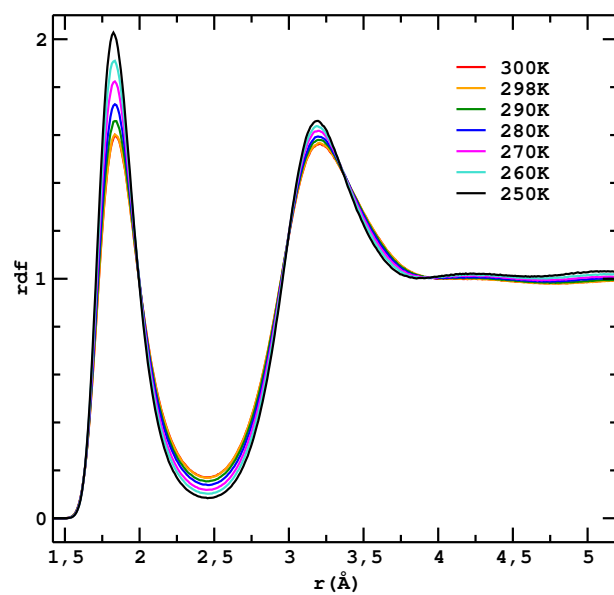


FIGURE 2.9 – Fonctions de distribution radiales du couple O-H pour le fluide TIP4P/2005 aux différentes températures.

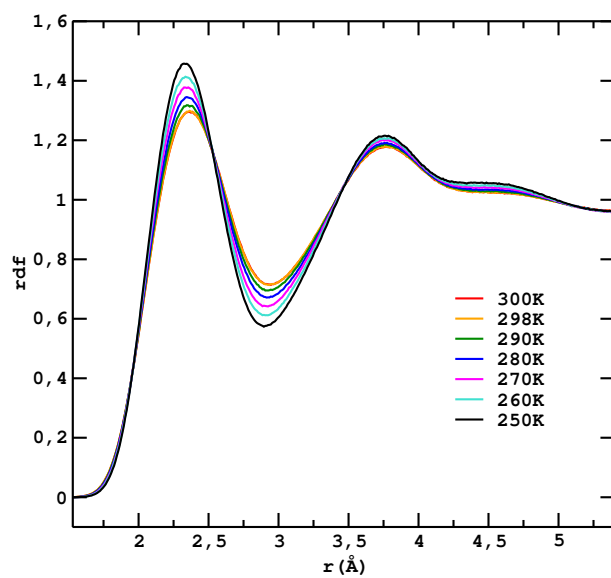


FIGURE 2.10 – Fonctions de distribution radiales du couple H-H pour le fluide TIP4P/2005 aux différentes températures.

2.3.2 Propriétés dynamiques

La Dynamique Moléculaire permet également d'accéder à des propriétés dynamiques des systèmes présentés précédemment. Parmi celle-ci, les fonctions de corrélation temporelles sont très informatives sur les temps de relaxation des différents degrés de liberté du système et permettent d'accéder aux coefficients de transports. Les coefficients de diffusion des différentes espèces ont été calculées à partir de l'expression (1.5).

La figure 2.11 représente la valeur du déplacement carré moyen des particules Lennard-Jones au point (T), en bleu, et (SC), en noir, en fonction du temps. Aux temps courts, celui-ci se comporte en $\sim t^2$ ce qui correspond au mouvement balistique de la particule dû à son inertie puis au temps plus long en $\sim t$ où l'on atteint le régime diffusif. À partir des régressions linéaires, on trouve les valeurs des coefficients de diffusions : $D_T = 1.64 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_{SC} = 1.86 \times 10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

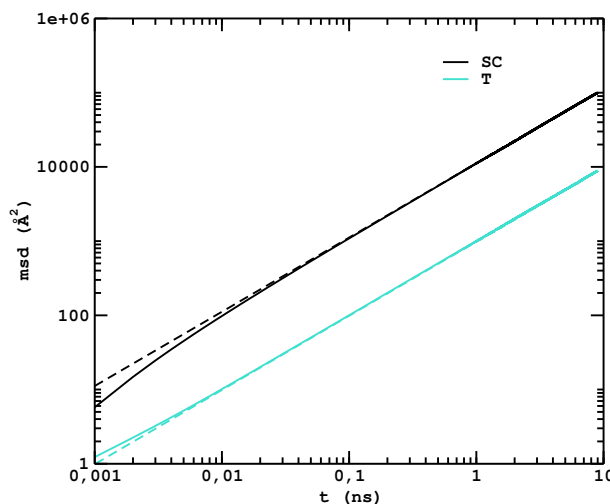


FIGURE 2.11 – En trait plein, le déplacement carré moyen pour le système LJ, en bleu T et en noir SC, en fonction du temps en échelle log-log. En trait pointillé sont représentées les régressions linéaires.

Comme nous l'avons déjà évoqué, la fonction d'auto-corrélation des vitesses permet aussi d'estimer le coefficient de diffusion. Ici, nous allons discuter de la fonction d'auto-corrélation des vitesses normalisée. Elle a été réalisée sur une trajectoire de 1 ns où le pas d'écriture a été diminué à 40 ps respectivement pour les deux systèmes de fluide Lennard-Jones (T) et (SC). On remarque, sur la figure 2.12, que le comportement de la fonction d'auto-corrélation normalisée dépend de l'état thermodynamique considéré. Lorsque la densité est élevée, pour (T), on observe une forte oscillation qui prend des valeurs négatives. Ce comportement peut-être expliqué intuitivement comme provenant du confinement de la particule marquée dans une cage formée par ses voisins les plus proches.

La figure 2.13 représente la valeur du déplacement carré moyen du centre de

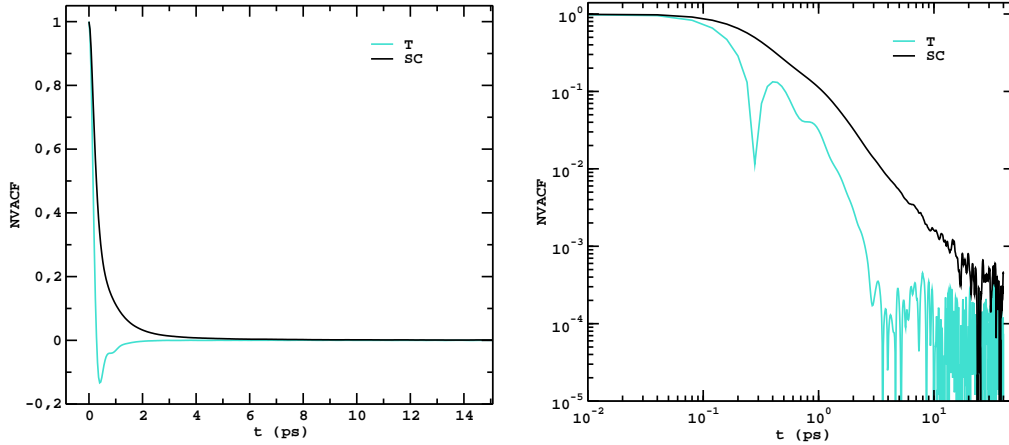


FIGURE 2.12 – Fonctions d’auto-corrélation normalisées des vitesses (NVACF) pour les deux système T et SC. A gauche en échelle linéaire et à droite en échelle logarithmique.

masse des molécules CCl_4 et CCl_3F en fonction du temps. Celles-ci ont été calculées sur des trajectoires de 100 ps avec un pas d’écriture de 1 fs. On remarque que l’on a une fonction linéaire dès 5 ps, on peut déduire de la pente de cette courbe le coefficient de diffusion. On trouve $2.14 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour CCl_4 . La simulation MD avec un modèle polarisable [74] donne une coefficient de diffusion comparable de $2.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $T = 298.4 \text{ K}$ et $\rho = 1.52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Pour le système composé de molécules CCl_3F , on a un coefficient de diffusion de $1.01 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ semblable à celui obtenu expérimentalement [75] vaut $9.83 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Les figures 2.14 et 2.15 représentent les fonctions d’auto-corrélations normalisées calculées sur des trajectoires de 100 ps avec un pas d’écriture de 1 fs. Deux fonctions d’auto-corrélation sont calculées : celle des vitesses du centre de masse de la molécule \mathbf{v}_{CM} et celle des moments angulaires \mathbf{l} en fonction du temps

$$\mathbf{l} = \sum_i^N \sum_j^{N_{at}} m_j (\mathbf{r}_{i,j} - \mathbf{r}_{i,CM}) \wedge (\mathbf{v}_{i,j} - \mathbf{v}_{i,CM}) \quad (2.29)$$

où la première somme est effectuée sur le nombre total N de molécules dans le système considéré et la seconde somme sur le nombre d’éléments N_{at} de la molécule considérée. Les positions et vitesses sont relatives par rapport au centre de masse de la molécule noté CM . On peut voir que les temps de relaxation sont du même ordre de grandeur dans les deux cas, surtout pour le fluide composé de molécules CCl_3F . Ainsi nous sommes en présence de couplage entre le mouvement de translation et de rotation de la molécule. Ce couplage est d’autant plus fort pour le système composé de molécules CCl_3F . C’est pour cela que nous avons choisi ce système, il est un candidat idéal pour étudier le couplage translation-rotation sachant que la géométrie de la molécule reste simple étant donné qu’elle est globalement sphérique.

Sur la figure 2.13 est représentée la valeur du déplacement carré moyen du centre de masse des molécules en fonction du temps pour le modèle d’eau TIP4P. Celle-

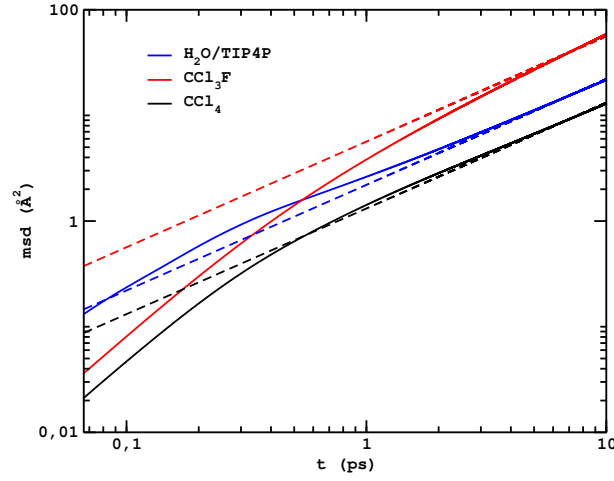


FIGURE 2.13 – En trait plein, le déplacement carré moyen du centre de masse pour les systèmes composés des molécules de CCl_4 , CCl_3F et H_2O (modèle TIP4P) en fonction du temps en échelle log-log. En trait pointillé sont représentées les régressions linéaires.

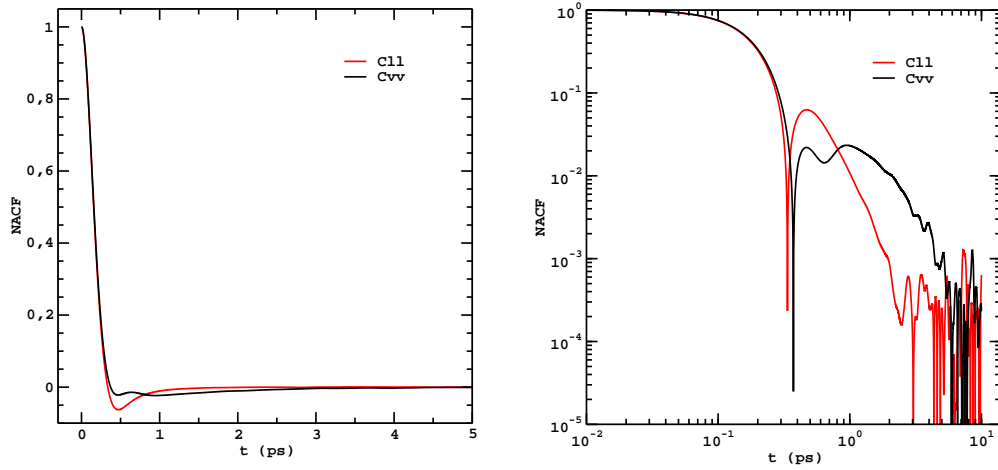


FIGURE 2.14 – Fonctions d'auto-corrélation normalisées (NACF) des vitesses et des moments angulaires pour le fluide CCl_4 , à gauche en échelle linéaire et à droite en échelle logarithmique.

ci a été calculée sur une trajectoire de 100 ps avec un pas d'écriture de 1 fs. On trouve un coefficient de diffusion de $3.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui est en accord avec la littérature [76].

Pour le modèle d'eau TIP4P/2005, la valeur du déplacement carré moyen du centre de masse des molécules est représentée sur la figure 2.16 en fonction de la température, les coefficients de diffusion déduits sont reportés dans le tableau 2.11 et sont en accord avec la littérature [77].

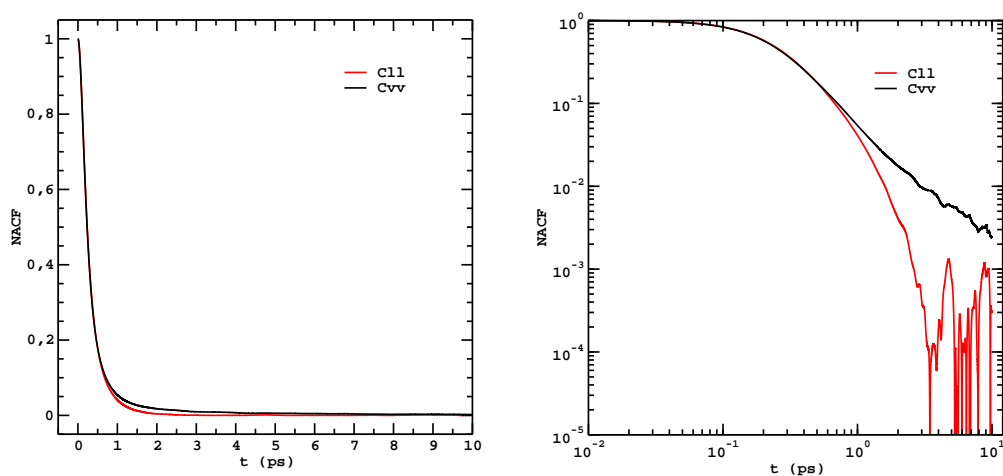


FIGURE 2.15 – Fonctions d’auto-corrélation normalisées (NACF) des vitesses et des moments angulaires pour le fluide CCl_3F , à gauche en échelle linéaire et à droite en échelle logarithmique.

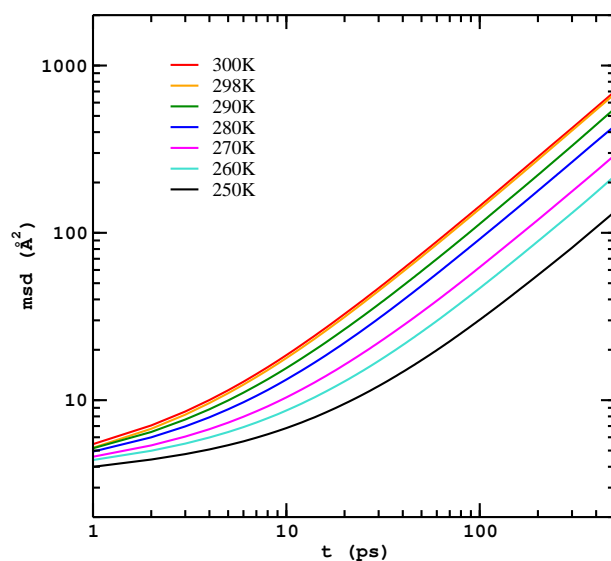


FIGURE 2.16 – Déplacement carré moyen du centre de masse de l’eau TIP4P/2005 aux différentes températures étudiées en fonction du temps en échelle log-log.

La figure 2.17 représente les fonctions d’auto-corrélations normalisées des vitesses du centre de masse de la molécule \mathbf{v}_{CM} et celui des moments angulaires pour le modèle d’eau TIP4P/2005 en fonction du temps. Ces fonctions présentent un temps de relaxation différent et une évolution temporelle plus complexe.

| T (K) | D ($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | η (mPa.s) |
|---------|---|----------------|
| 300 | 2.30 | 0.87 |
| 298 | 2.245 | 0.9 |
| 290 | 1.845 | 1.1 |
| 280 | 1.431 | 1.4 |
| 270 | 0.962 | 2.0 |
| 260 | 0.733 | 3.0 |
| 250 | 0.43 | 4.42 |

TABLE 2.11 – Coefficients de diffusion obtenus à partir des déplacements carrés moyens 2.16 et viscosités obtenues expérimentalement [78] pour le modèle TIP4P/2005 aux différentes températures étudiées.

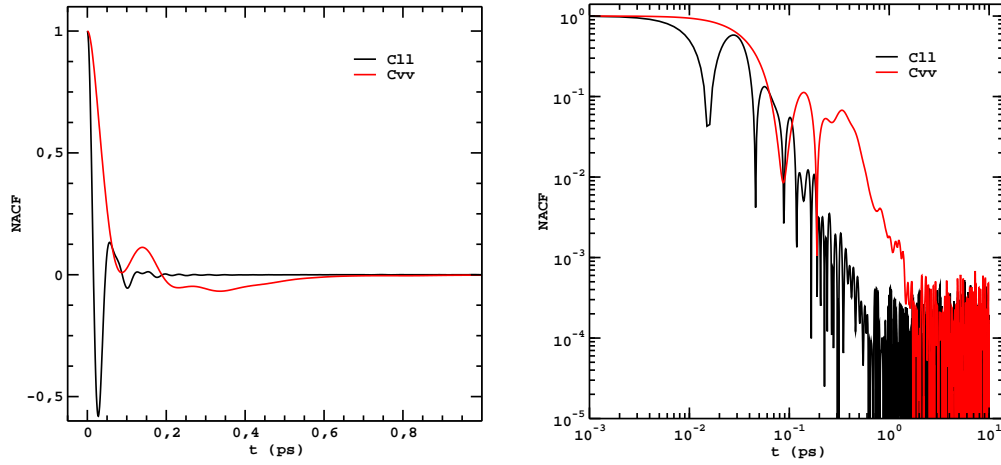


FIGURE 2.17 – Fonctions d’auto-corrélation normalisées (NACF) des vitesses et des moments angulaires pour le modèle d’eau TIP4P, à gauche en échelle linéaire et à droite en échelle logarithmique.

2.4 Conclusion

Ce chapitre a présenté la méthode de simulation de dynamique moléculaire classique utilisée et les différents systèmes étudiés au cours de ce manuscrit. Ce chapitre peut être perçu comme la boîte à outils des prochains chapitres où l’on aura systématiquement recours à la dynamique moléculaire, de systèmes simples comme les fluides de Lennard-Jones à des systèmes complexes comme les ions aqueux.

CHAPITRE 3

Noyaux de mémoire

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| 3.1 Fonctions de corrélation aux temps longs | 60 |
| 3.1.1 Algorithme | 62 |
| 3.2 Force de Basset-Boussinesq | 72 |
| 3.3 Terme de masse | 73 |
| 3.4 Hydrodynamique moléculaire | 76 |
| 3.5 Fonction d'auto-corrélation des vitesses | 77 |
| 3.6 Distribution du bruit | 79 |
| 3.7 Conclusion | 80 |

Nous avons vu au chapitre 1 que de nombreuses approches ont été proposées pour traiter le noyau de mémoire. Au cours de ma thèse, deux algorithmes pour extraire la fonction de corrélation d'observables projetées à partir de simulations de dynamique moléculaire ont été proposés par A. Carof, B. Rotenberg et R. Vuilleumier [79]. Armés de cet outil, nous avons voulu étudier le comportement aux temps longs de ces fonctions de corrélation. Nous avons vu que le mouvement brownien d'une particule dans un fluide prend origine dans la force fluctuante exercée par le solvant sur les molécules de soluté. Il est connu depuis longtemps que la description classique de cette force aléatoire par un processus de Markov est valide seulement pour des cas limités. Même dans le cas limite où la masse de la particule de soluté M est bien plus grande que la masse de la particule de solvant m , pour lequel une analyse d'échelles de temps permet de retrouver l'équation de diffusion de Smoluchowski [29], des effets non-markoviens sont attendus lorsque le rapport de la densité massique est proche de l'unité [29]. Cette situation est d'ailleurs plutôt la règle que l'exception. Ces effets non-markoviens apparaissent du fait de la conservation de la quantité de mouvement, induisant des modes hydrodynamiques lents qui se manifestent par une longue queue dans la fonction d'auto-corrélation des vitesses.

3.1 Fonctions de corrélation aux temps longs

Nous avons évoqué au chapitre 1, le remarquable résultat d'Alder et Wainwright [11] sur le comportement asymptotique de la fonction d'auto-corrélation des vitesses (VACF) qui décroît algébriquement en $t^{-3/2}$ en trois dimensions, observé plus tard sur des modèles plus réalistes [80]. La théorie hydrodynamique [81] prédit :

$$\frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle \sim \frac{2k_B T}{3\rho m} [4\pi (D + \nu) t]^{-3/2} = \gamma t^{-3/2} \quad (3.1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température, m la masse de la particule, ρ la densité des particules et D le coefficient de diffusion, $\nu = \eta/(m\rho)$ la viscosité cinématique. On remarque que le préfacteur γ prend en compte non pas seulement la viscosité cinématique mais aussi la diffusion de la particule. En effet, sur la figure 3.1,

on peut voir que pour le fluide LJ (SC) il est nécessaire de prendre en compte la normalisation en $\nu + D$ (en trait continu bleu) pour obtenir un bon accord avec la simulation de dynamique moléculaire aux temps longs. Le comportement asymptotique n'est pas récupéré si l'on considère uniquement la viscosité cinématique dans la normalisation (en trait tireté bleu). Ce terme, en $\nu + D$, apparaît lorsque la diffusion de la particule a lieu simultanément avec le transfert de quantité de mouvement au sein du fluide [47, 80]. Il devient significatif à un nombre de Schmidt, qui représente le rapport entre la viscosité cinématique et le coefficient de diffusion $Sc = \nu/D$, petit ou modéré, ce qui est le cas dans les conditions thermodynamiques super-critiques considérées car on a $Sc = 3.4$. Ceci illustre le bien-fondé de théories hydrodynamiques dans ce régime. La fonction d'auto-corrélation des forces (FACF) est la dérivée seconde de la fonction d'auto-corrélation des vitesses. On s'attend donc que celle-ci décroisse algébriquement en $t^{-7/2}$ aux temps longs. Ce qui est le cas comme on peut le voir sur la figure 3.1 où le temps en abscisse est divisé par le temps caractéristique $t^* = \sigma(m/\varepsilon)^{1/2} = 2.17 \times 10^{-12} s$.

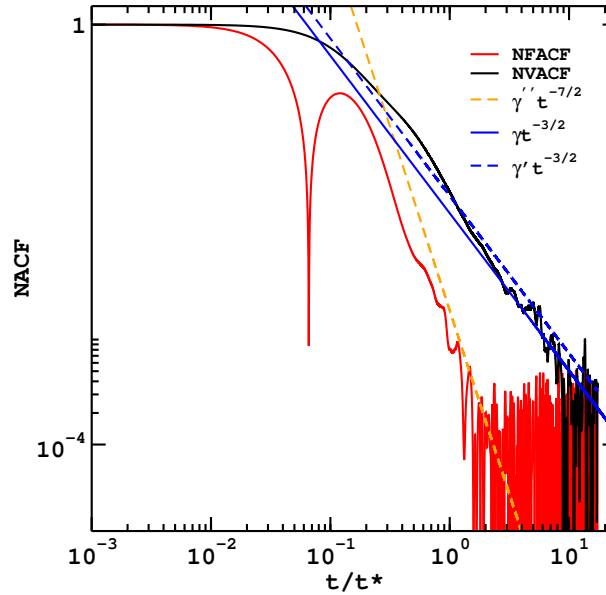


FIGURE 3.1 – Valeurs absolues de la fonction d'auto-corrélation obtenues par MD des vitesses normalisées (NVACF) en trait continu noir en fonction du temps. En trait continu bleu est représenté l'équation (3.1) et en trait discontinu bleu cette même équation où l'effet de diffusion a été négligé. Valeurs absolues de la fonction d'auto-corrélation obtenues par MD des forces normalisées (NFACE) en trait continu rouge en fonction du temps. En trait discontinu orange est représenté la dérivée seconde de l'équation (3.1).

Suite à ce préambule, nous voulons maintenant étudier le comportement aux temps longs de la fonction d'auto-corrélation des forces projetées qui n'est rien d'autre que le noyau de mémoire (1.77). Tout d'abord, nous avons besoin de

présenter la méthode pour extraire celle-ci. Bien que le calcul est développé de manière très générale, on se limitera dans son application, au cas de la diffusion d'une particule marquée dans un fluide.

3.1.1 Algorithme

Soit $\bar{C}_{\mathbf{AB}}$ la fonction de corrélation projetée définie, pour une paire quelconque de variables \mathbf{A} et \mathbf{B} , par

$$\bar{C}_{\mathbf{AB}}(t) = \langle \mathbf{A}(0) e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}t} \mathbf{B}(0) \rangle \quad (3.2)$$

Cette définition ne dépend pas uniquement des variables \mathbf{A} et \mathbf{B} mais aussi du choix de la variable 'pertinente' \mathbf{P} (1.66) via le projecteur \mathcal{Q} . Introduisons $\mathbf{B}^+(t) \equiv \exp^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}t} \mathbf{B}(0)$ qui propage l'observable \mathbf{B} pendant un temps t , selon la dynamique 'orthogonale' générée par $i\mathcal{Q}\mathcal{L}$. Celle-ci coïncide avec \mathbf{B} à $t = 0$ et évolue selon

$$\frac{d\mathbf{B}^+(t)}{dt} = i\mathcal{L}\mathbf{B}^+(t) - \mathcal{P}i\mathcal{L}\mathbf{B}^+(t) \quad (3.3)$$

On peut donc réécrire la fonction de corrélation projetée comme

$$\bar{C}_{\mathbf{AB}}(t) = \langle \mathbf{A}(0) \mathbf{B}^+(t) \rangle \quad (3.4)$$

L'équation (3.4) est une expression classique de fonction de corrélation sauf que l'observable $\mathbf{B}^+(t)$ évolue selon la dynamique modifiée. Cette fonction de corrélation projetée ne peut donc pas être simplement mesurée à chaque pas de temps de la trajectoire. Nous allons maintenant présenter l'algorithme proposé par [79] pour calculer l'observable $\mathbf{B}^+(t)$ et *in fine* la fonction de corrélation projetée.

Afin de calculer l'observable $\mathbf{B}_t^+(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, que nous noterons par la suite \mathbf{B}_t^+ pour plus de clarté, nous notons qu'elle doit satisfaire [79]

$$\mathbf{B}_t^+(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \mathbf{B}_t(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + \int_0^t \mathbf{P}_{t-u}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_u^+ \rangle}{\langle \mathbf{P}_0^2 \rangle} du \quad (3.5)$$

Si l'on réécrit cette expression au temps $t + \delta t$ et que l'on sépare l'intégrale entre 0 et t d'un coté et entre t et $t + \delta t$ de l'autre, on a

$$\mathbf{B}_{t+\delta t}^+(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \mathbf{B}_t^+(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) + \int_0^{\delta t} \mathbf{P}_{-u}(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) \frac{\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_{t+u}^+ \rangle}{\langle \mathbf{P}_0^2 \rangle} du \quad (3.6)$$

en notant que pour une observable \mathbf{D} évoluant selon la dynamique normale, comme \mathbf{P} ou \mathbf{B} , on a par définition $\mathbf{D}_{t+\delta t}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \mathbf{D}_t(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t})$, et en faisant un changement de variable $u \rightarrow u - t$ dans l'intégrale. A ce stade, de nombreux schémas numériques peuvent être proposés. Le plus simple est la méthode des rectangles qui donne

$$\mathbf{B}_{t+\delta t}^+(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \mathbf{B}_t^+(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) + \mathbf{P}_0(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) \frac{\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_t^+ \rangle}{\langle \mathbf{P}_0^2 \rangle} \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (3.7)$$

Ce schéma numérique est implémenté de la manière suivante pour une trajectoire de dynamique moléculaire de longueur N_{traj} pas. Les observables \mathbf{A} , \mathbf{P} , \mathbf{F} et \mathbf{B}_t^+ sont stockées dans quatre tableaux,

$$A_0(m) \equiv \mathbf{A}_0(\mathbf{q}^{m\delta t}, \mathbf{p}^{m\delta t}), \quad (3.8)$$

$$P_0(m) \equiv \mathbf{P}_0(\mathbf{q}^{m\delta t}, \mathbf{p}^{m\delta t}), \quad (3.9)$$

$$F_0(m) \equiv \mathbf{F}_0(\mathbf{q}^{m\delta t}, \mathbf{p}^{m\delta t}), \quad (3.10)$$

$$B_n^+(m) \equiv \mathbf{B}_{n\delta t}(\mathbf{q}^{m\delta t}, \mathbf{p}^{m\delta t}), \quad (3.11)$$

où $m \in [0, N_{traj} - 1]$, δt le pas de temps de la dynamique moléculaire, et initialement $n = 0$. Les trois premiers tableaux contiennent les valeurs de \mathbf{A} , \mathbf{P} et \mathbf{F} pour chaque configuration le long de toute la trajectoire et ne sont jamais mis à jour durant la procédure. Le dernier tableau évolue itérativement pour $n \in [0, N_{corr}]$ où N_{corr} est la longueur sur laquelle nous voulons calculer la corrélation, en commençant par la valeur initiale $B_0^+(m) = \mathbf{B}_0(\mathbf{q}^{m\delta t}, \mathbf{p}^{m\delta t})$ et selon

$$B_{n+1}^+(m) = B_n^+(m+1) + \beta(n)P_0(m+1)\delta t \quad (3.12)$$

où seuls les $m \in [0, N_{traj} - n - 1]$ sont utiles du fait du décalage et où l'on a défini

$$\beta(n) = \frac{\sum_{m=0}^{N_{traj}-n-1} F_0(m)B_n^+(m)}{\sum_{m=0}^{N_{traj}-n-1} P_0(m)^2} \quad (3.13)$$

Ce qui permet de reconstruire l'évolution de B_t^+ à partir de chaque configuration le long de la trajectoire et d'analyser les propriétés. En particulier, ce qui nous intéresse ici, le noyau $\bar{C}_{\mathbf{AB}}$ est calculé pour $t = n\delta t$ à partir de l'équation 3.4 comme le produit scalaire des tableaux A_0 et B_n^+ :

$$C_{AB}(n\delta t) = \frac{1}{N_{traj} - n} \sum_{m=0}^{N_{traj}-n-1} A_0(m)B_n^+(m) \quad (3.14)$$

On se place dans le cas où \mathbf{P} est la quantité de mouvement de la particule marquée, \mathbf{F} la force agissant sur celle-ci et $\langle \mathbf{P}^2 \rangle$ proportionnel à l'énergie thermique. Ainsi cette moyenne peut-être calculée avec une meilleur précision si l'on calcule l'énergie cinétique instantanée sur l'intervalle $m \in [0, N_{traj} - n - 1]$ au lieu de la température moyenne sur toute la trajectoire. Cet algorithme nécessite $\mathcal{O}(N_{traj})$ de taille de mémoire et le temps de calcul est de l'ordre de $\mathcal{O}(N_{traj}N_{traj})$. Ce qui devient très coûteux et déraisonnable si l'on veut étudier le comportement aux temps longs, c'est-à-dire que notre trajectoire doit être très grande. Nous avons donc opté pour une stratégie différente, un peu plus complexe, pour implémenter la propagation (3.12). Au lieu de stocker dans les trois premiers tableaux les valeurs de \mathbf{A} , \mathbf{P} et \mathbf{F} pour chaque configuration le long de toute la trajectoire nous allons les stocker que sur un tronçon de la trajectoire et effectuer par la suite des moyennes glissante de la

manière suivante. Comme précédemment on stocke les observables \mathbf{A} , \mathbf{P} , \mathbf{F} , \mathbf{B}_t^+ dans quatre tableaux qui sont maintenant défini par :

$$\begin{aligned} A_n(m) &\equiv \mathbf{A}_0(\mathbf{q}^{(N_{traj}-m-n)\delta t}, \mathbf{p}^{(N_{traj}-m-n)\delta t}) \\ P_n(m) &\equiv \mathbf{P}_0(\mathbf{q}^{(N_{traj}-m-n)\delta t}, \mathbf{p}^{(N_{traj}-m-n)\delta t}) \\ F_n(m) &\equiv \mathbf{F}_0(\mathbf{q}^{(N_{traj}-m-n)\delta t}, \mathbf{p}^{(N_{traj}-m-n)\delta t}) \\ B_n^+(m) &\equiv \mathbf{B}_{n\delta t}^+(\mathbf{q}^{(N_{traj}-m-n)\delta t}, \mathbf{p}^{(N_{traj}-m-n)\delta t}), \end{aligned} \quad (3.15)$$

où $m \in [1, N_{traj} - N_{corr}]$, δt le pas de temps de la dynamique moléculaire, et initialement $n = 0$ jusqu'à que $n = N_{corr} - 1$. Les trois premiers tableaux contiennent les valeurs de \mathbf{A} , \mathbf{P} et \mathbf{F} pour chaque configuration le long du tronçon et sont mis à jour en lisant la trajectoire de la fin jusqu'au commencement, c'est à dire en lisant la trajectoire à l'envers, selon

$$\begin{aligned} A_{n+1}(m) &= A_n(m-1), A_{n+1}(0) = \mathbf{A}_0(\mathbf{q}^{(N_{corr}-n-1)}, \mathbf{p}^{(N_{corr}-n-1)}) \\ P_{n+1}(m) &= P_n(m-1), P_{n+1}(0) = \mathbf{P}_0(\mathbf{q}^{(N_{corr}-n-1)}, \mathbf{p}^{(N_{corr}-n-1)}) \\ F_{n+1}(m) &= F_n(m-1), F_{n+1}(0) = \mathbf{F}_0(\mathbf{q}^{(N_{corr}-n-1)}, \mathbf{p}^{(N_{corr}-n-1)}) \end{aligned} \quad (3.16)$$

Le dernier tableau évolue en partant des valeurs initiales $B_0^+(m) \equiv \mathbf{B}_0^+(q^{m\delta t}, p^{m\delta t})$ selon le même propagateur présenté précédemment (3.12) :

$$B_{n+1}^+(m) = B_n^+(m) + \beta(n)P_n(m)\delta t \quad (3.17)$$

avec

$$\beta(n) = \frac{\sum_{m=0}^{N_{traj}-N_{corr}} F_n(m)B_n^+(m)}{\sum_{m=0}^{N_{traj}-N_{corr}} P_0(m)^2} \quad (3.18)$$

On peut reconstruire l'évolution de \mathbf{B}_t^+ à partir de chaque configuration sur le tronçon et calculer le noyau $\bar{C}_{AB}(t) = \langle \mathbf{A}_0 \mathbf{B}_t^+ \rangle$ pour $t = n\delta t$ comme le produit scalaire des tableaux A et B^+ :

$$C_{AB}(n\delta t) = \frac{1}{N_{traj} - N_{corr}} \sum_{m=1}^{N_{traj}-N_{corr}} A_n(m)B_n^+(m) \quad (3.19)$$

De nouveau, on se place dans le cas où \mathbf{P} est la quantité de mouvement de la particule marquée, \mathbf{F} la force agissant sur celle-ci et $\langle \mathbf{P}^2 \rangle$ proportionnel à l'énergie thermique. L'énergie cinétique calculée est celle instantanée sur l'intervalle $m \in [1, N_{traj} - N_{corr}]$. Cet algorithme nécessite $\mathcal{O}(N_{traj} - N_{corr})$ de taille de mémoire et le temps de calcul est de l'ordre de $\mathcal{O}((N_{traj} - N_{corr})N_{corr})$.

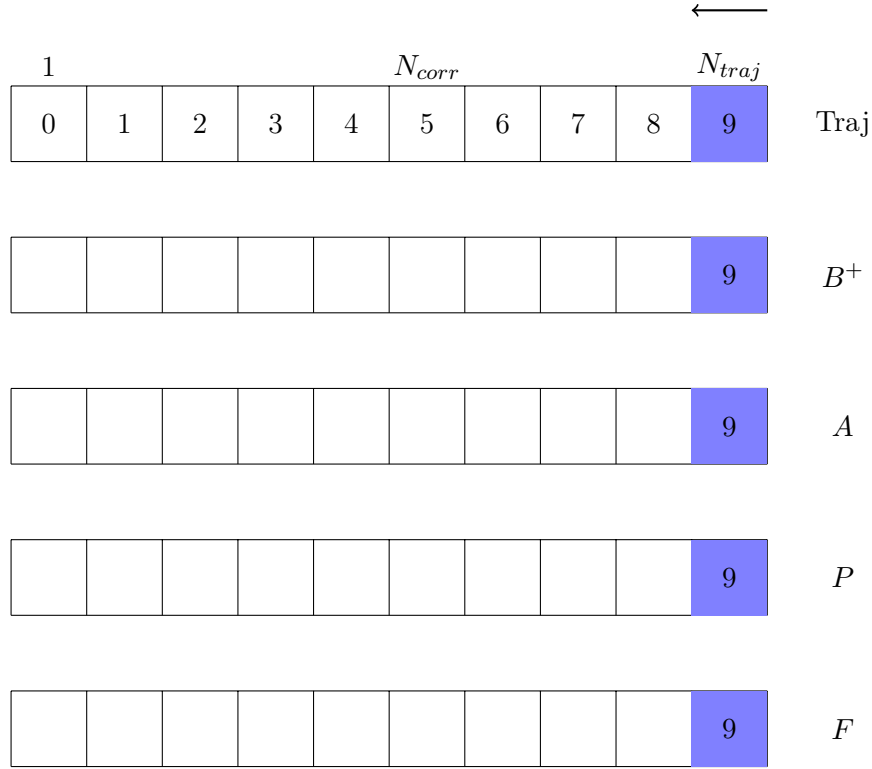


FIGURE 3.2 – Schéma de l’algorithme au début de la lecture. Au-dessus est représenté la trajectoire comprenant toutes les configurations puis en dessous les quatre tableaux où sont stockées les observables A , B^+ , P et F qui correspondent à $t = 10$

Cette présentation plutôt technique peut être illustrée simplement à l’aide de schémas. Imaginons que la longueur de la trajectoire vaut $N_{traj} = 9$ pas et que l’on souhaite calculer la fonction de corrélation C_{AB} sur $N_{corr} = 4$ pas. On commence par lire la trajectoire à l’envers, c’est-à-dire dans ce cas la configuration au temps $t = 10$ et on remplit les quatre tableaux A , B^+ , P et F comme indiqué sur la figure 3.2. On continue ainsi de suite, comme on peut le voir sur la figure 3.3, tant que $t > N_{corr}$ jusqu’à avoir remplis les quatre tableaux sur $N_{traj} - N_{corr}$ i.e un tronçon de longueur 4 au temps $t = 7$. C’est ce tronçon que nous allons faire glisser sur la trajectoire : sa taille est fixe. On peut maintenant calculer la corrélation C_{AB} qui correspond à $n = 0$. Le pas d’après, $t = 6$, est représenté figure 3.4. Les observables aux temps $t = 6$ sont stockées dans les tableaux A , P et F à l’emplacement de $t = 9$ dont nous n’avons plus besoin. B^+ est mis à jour à l’aide de (3.12) et réarrangé de manière cyclique de façon à pouvoir aisément calculer la fonction de corrélation C_{AB} qui correspond à $n = 1$ comme on peut le voir sur la figure 3.5. On remarque que le tronçon a été décalé de 1 pas. Cette opération est renouvelée jusqu’à la lecture du pas initial de la trajectoire, $t = 1$ où l’on calcule la fonction de corrélation C_{AB} qui correspond à $n = 6$ comme on peut le voir sur la figure 3.6. Sur ces figures, la mise à jour de B^+ calculée via (3.12), n’est pas explicitée mais elle se fait aisément

à chaque pas de temps étant donné que l'organisation de nos tableaux permet de calculer facilement (3.13).

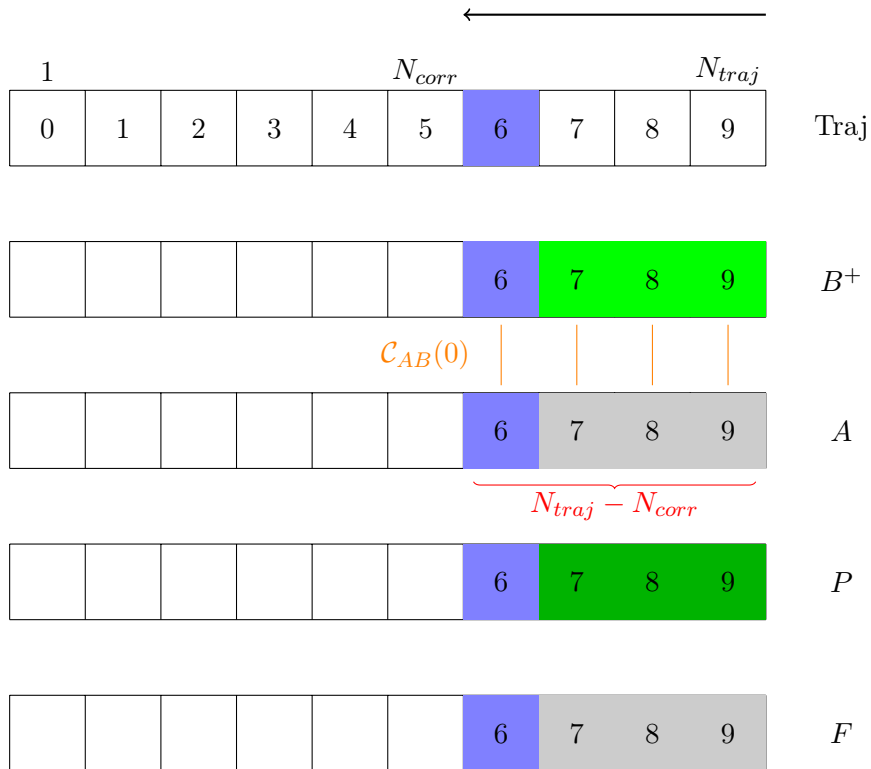


FIGURE 3.3 – Schéma de l'algorithme pour $t > N_{corr}$. Au-dessus est représenté la trajectoire comprenant toutes les configurations puis en dessous les quatres tableaux où sont stockées les observables A , B^+ , P et F . A $t = 6$, on calcule la fonction de corrélation $C_{AB}(0)$

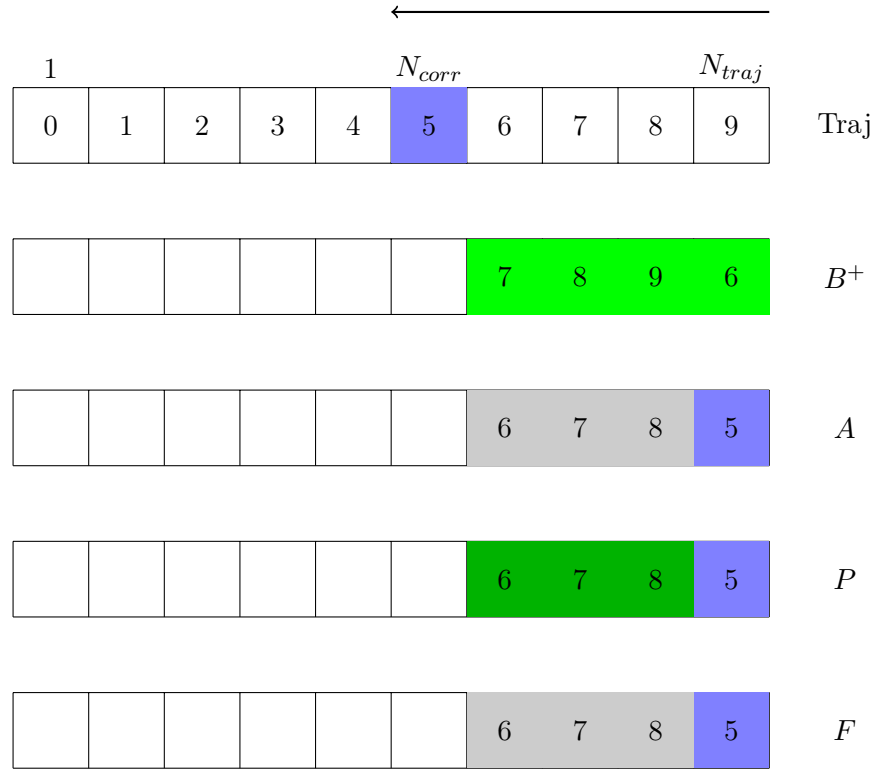


FIGURE 3.4 – Schéma de l'algorithme pour $t = N_{corr}$. Au-dessus est représenté la trajectoire comprenant toutes les configurations puis en dessous les quatre tableaux où sont stockées les observables A , B^+ , P et F .

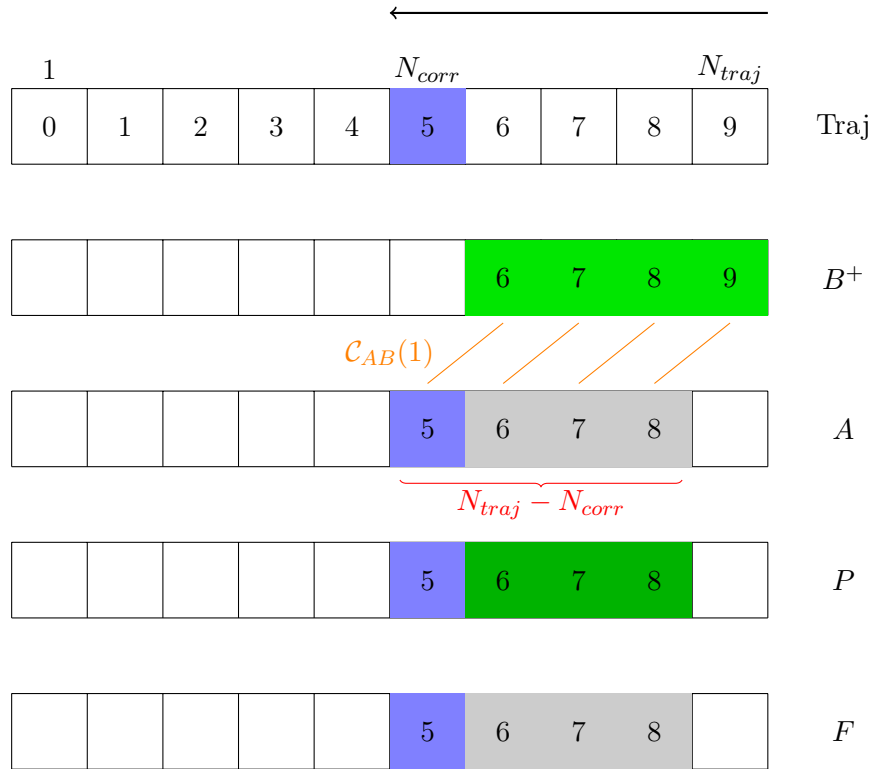
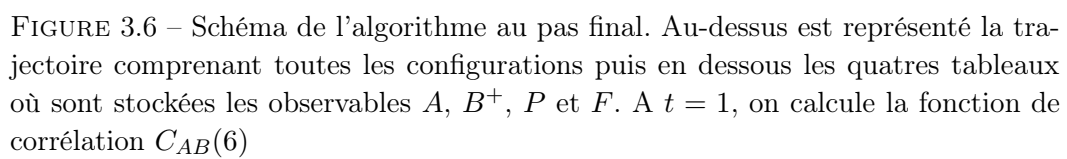


FIGURE 3.5 – Schéma de l'algorithme équivalent à celui présenté dans la figure 3.4, explicitant le calcul de la fonction de corrélation $C_{AB}(1)$ à $t = 5$.



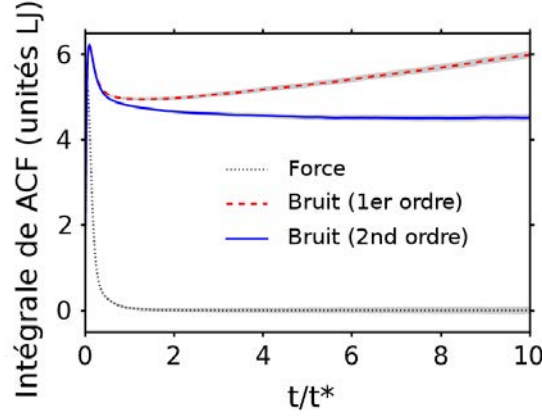


FIGURE 3.7 – Intégrales des fonctions d’auto-corrélation, en unités LJ, des forces en noir et des forces projetées, en rouge pour l’algorithme au premier ordre et en bleu pour l’algorithme au second ordre.

La stabilité de cet algorithme est démontré sur la figure 3.7. Cette figure représente les intégrales des fonctions d’auto-corrélation des forces et des forces projetées. Pour la force, où l’on n’a pas propagé selon la dynamique orthogonale, l’intégrale converge vers 0 comme attendu. Pour les forces projetées, l’algorithme initial précis au premier ordre donne une intégrale qui diverge aux temps longs. Nous avons donc dû faire une extension au second ordre. Pour cela, le schéma numérique du propagateur (3.6) utilisé est obtenu à partir de la méthode des trapèzes :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{B}_{t+\delta t}^+(\mathbf{q}, \mathbf{p}) &= \mathbf{B}_t^+(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) \\
 &+ \left[\mathbf{P}_0(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) \frac{\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_t^+ \rangle}{\langle \mathbf{P}_0^2 \rangle} + \mathbf{P}_{-\delta t}(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) \frac{\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_{t+\delta t}^+ \rangle}{\langle \mathbf{P}_0^2 \rangle} \right] \frac{\delta t}{2} + \mathcal{O}(\delta t^3) \\
 &= \mathbf{B}_t^+(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) \\
 &+ \left[\mathbf{P}_0(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) \frac{\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_t^+ \rangle}{\langle \mathbf{P}_0^2 \rangle} + \mathbf{P}_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_{t+\delta t}^+ \rangle}{\langle \mathbf{P}_0^2 \rangle} \right] \frac{\delta t}{2} + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (3.20)
 \end{aligned}$$

Nous avons besoin de développer $\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_{t+\delta t}^+ \rangle$ qui apparaît à droite de (3.20) :

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_{t+\delta t}^+ \rangle &= \left\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_t^+(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) \right\rangle + \frac{\delta t}{2} \left\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{P}_0(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) \right\rangle \frac{\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_t^+ \rangle}{\langle \mathbf{P}_0^2 \rangle} \\
 &+ \frac{\delta t}{2} \langle \mathbf{F}_0 \mathbf{P}_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rangle \frac{\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_{t+\delta t}^+ \rangle}{\langle \mathbf{P}_0^2 \rangle} \quad (3.21)
 \end{aligned}$$

On obtient ainsi une expression pour $\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_{t+\delta t}^+ \rangle$ en fonction de \mathbf{B}_t^+ :

$$\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_{t+\delta t}^+ \rangle = \frac{\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_t^+(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) \rangle + \frac{\delta t}{2} \langle \mathbf{F}_0 \mathbf{P}_0(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) \rangle \frac{\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_t^+ \rangle}{\langle \mathbf{P}_0^2 \rangle}}{1 - \frac{\delta t}{2} \frac{\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{P}_0 \rangle}{\langle \mathbf{P}_0^2 \rangle}} \quad (3.22)$$

En insérant Eq. [3.22] dans Eq.[3.20] et en considérant $\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{P}_0 \rangle = 0$, on a

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{t+\delta t}^+(\mathbf{q}, \mathbf{p}) &= \mathbf{B}_t^+(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) \\ &+ \left[\mathbf{P}_0(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) \frac{\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_t^+ \rangle}{\langle \mathbf{P}_0^2 \rangle} + \mathbf{P}_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_t^+(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) \rangle}{\langle \mathbf{P}_0^2 \rangle} \right] \frac{\delta t}{2} \\ &+ \left[\mathbf{P}_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{\langle \mathbf{F}_0 \mathbf{P}_0(\mathbf{q}^{\delta t}, \mathbf{p}^{\delta t}) \rangle \langle \mathbf{F}_0 \mathbf{B}_t^+ \rangle}{\langle \mathbf{P}_0^2 \rangle^2} \right] \frac{\delta t^2}{4} + \mathcal{O}(\delta t^3) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Le propagateur s'écrit maintenant comme :

$$B_{n+1}^+(m) = B_n^+(m) + \beta(n)P_n(m)\frac{\delta t}{2} + \frac{P_n(m-1)}{1 - \frac{\delta t}{2}\kappa(0)} \left[\Lambda(n) + \Delta(n)\beta(n)\frac{\delta t}{2} \right] \frac{\delta t}{2} \quad (3.24)$$

avec

$$\kappa(0) = \frac{\sum_{m=0}^{N_{traj}-N_{corr}} F_n(m)P_n(m)}{\sum_{m=0}^{N_{traj}-N_{corr}} P_0(m)^2} \quad (3.25)$$

$$\Lambda(n) = \frac{\sum_{m=0}^{N_{traj}-N_{corr}} F_n(m)B_n^+(m+1)}{\sum_{m=0}^{N_{traj}-N_{corr}} P_0(m)^2} \quad (3.26)$$

$$\Delta(n) = \frac{\sum_{m=0}^{N_{traj}-N_{corr}} F_n(m)P_n(m+1)}{\sum_{m=0}^{N_{traj}-N_{corr}} P_0(m)^2} \quad (3.27)$$

La stabilité de ce nouvel algorithme étendu au second ordre, comparée au premier ordre, est démontrée sur la figure 3.7. Cette figure présente l'intégrale de la fonction d'auto-corrélation des forces projetées en fonction du temps et correspond à l'intégrale du noyau de mémoire de l'équation de Langevin généralisée (1.76),

$$\zeta = \int_0^{+\infty} K(u)du \quad (3.28)$$

On trouve à partir du plateau de la fonction d'auto-corrélation des forces projetées une valeur de la friction de $\zeta = 4.5 \pm 0.1$ unités LJ. Ce qui est en très bon accord avec la valeur de la friction obtenue via la relation d'Einstein (1.3), $k_B T/D \sim 4.4$ unités LJ. La figure 3.8 présente le résultat obtenu pour la fonction d'auto-corrélation des forces projetées. On remarque que le noyau décroît beaucoup plus lentement que la fonction d'auto-corrélation des forces, en $t^{-3/2}$, comme la fonction d'auto-corrélation des vitesses. Ce résultat n'est pas surprenant : Corngold [82] a démontré, sous des conditions très générales, que le noyau de mémoire dans l'équation de Langevin généralisée devrait décroître en $-\frac{\xi^2}{k_B T} \gamma t^{-3/2}$ (en trait continu bleu) ce qui est en accord avec nos simulations de dynamique moléculaire.

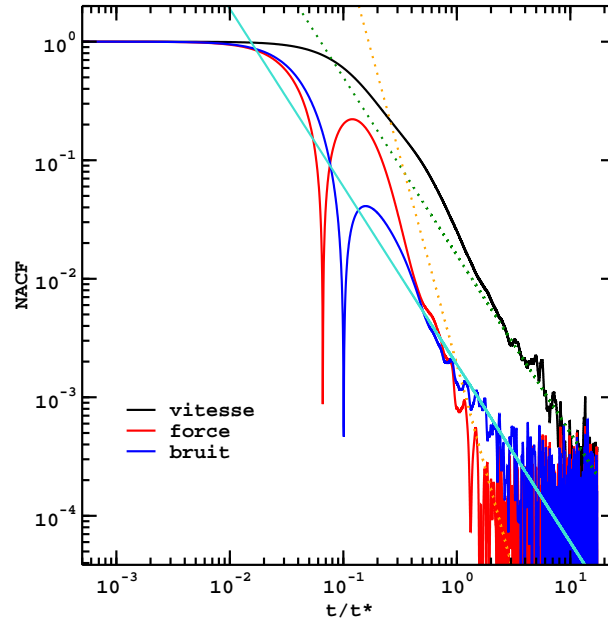


FIGURE 3.8 – Valeurs absolues des fonctions d’auto-corrélation normalisées, en trait continu noir pour les vitesses, en rouge pour les forces et en bleu pour les forces projetées en fonction du temps. Les résultats de MD sont comparés au comportement aux temps longs hydrodynamique. En trait pointillé vert est représenté l’équation (3.1). En trait pointillé orange est représenté la dérivée seconde de l’équation (3.1) et en trait continu bleu clair l’équation (3.1) multipliée par $\zeta/k_B T$.

3.2 Force de Basset-Boussinesq

Vingt ans avant la publication des équations hydrodynamiques de Navier-Stokes, Poisson s’intéressa à la force hydrodynamique agissant sur une sphère dans un fluide non-visqueux [83]. La force transitoire exercée par ce fluide sur un objet sphérique vaut $\frac{1}{2}m_f\dot{\mathbf{v}}$, où m_f est la masse de fluide déplacée par la particule, appelée ‘masse ajoutée’ et \mathbf{v} la vitesse relative de la particule par rapport au fluide. Poisson déduisit donc que le coefficient de la force de masse ajoutée, vaut $1/2$. Ce résultat peut-être étendu à un écoulement autour d’une particule dont la géométrie est simple, Green trouve par exemple, un coefficient égal à $1/2$ dans le cas d’une ellipsoïde [84]. Puis Stokes s’intéressa au mouvement d’une particule sphérique dans un fluide visqueux [85, 86]. Le résultat stationnaire des équations de Navier-Stokes donne une force de traînée, exercée sur la particule, égale à $\mathbf{F}_S = 6\pi R\eta\mathbf{v}$, discutée dans le chapitre 1. Boussinesq a été le premier à donner une expression analytique de la force hydrodynamique exercée par un fluide laminaire visqueux sur une particule sphérique [87–89]. Celle-ci est composée de trois termes : un terme stationnaire, un terme de masse ajoutée et un terme de mémoire. Trois années plus tard, Basset présenta par une méthode similaire, une expression pour la force transitoire exercée sur une particule sphérique et trouva une expression analogue [90, 91]. La force de

Basset-Boussinesq est la suivante :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{BB}(t) = & -6\pi\eta R\mathbf{v}(t) - \frac{2}{3}\pi R^3\rho_0\dot{\mathbf{v}}(t) \\ & - 6R^2\sqrt{\pi\rho_0\eta} \int_0^t (t-u)^{-\frac{1}{2}}\dot{\mathbf{v}}(u) \, du \end{aligned} \quad (3.29)$$

où R est le rayon de la sphère, η la viscosité du solvant et ρ_0 densité massique. Le premier terme de l'expression (3.29) correspond au terme stationnaire exercé par le fluide sur la particule et est identique à la force de Stokes. Le second est dû au déplacement d'une partie du solvant autour de la particule et donc à l'inertie du fluide déplacé où le terme de masse ajoutée apparaît $\frac{2}{3}\pi R^3\rho_0 = \frac{1}{2}m_f$. Enfin, le dernier terme, correspond à la diffusion de la quantité de mouvement autour de la sphère avec une dépendance temporelle en $t^{-1/2}$, qui est caractéristique d'un processus de diffusion et dépend de la viscosité. Étant donné que ce terme est retardé, on l'appelle terme de mémoire.

Des résultats expérimentaux ont montré que la force exercée par le bain inclut une composante déterministe [92] bien décrite, pour des grands colloïdes sphériques, par cette force hydrodynamique de Basset-Boussinesq [93]. Alors que l'hydrodynamique apparaît comme valide à une échelle nanométrique [11, 94–96], au prix d'une adaptation du rayon hydrodynamique R ou des conditions aux bords [97], la validité de l'équation (3.29) pose des questions fondamentales dans le régime de solutés moléculaires, c'est-à-dire à l'échelle microscopique. La forme proposée de deux derniers termes de (3.29) est-elle pertinente à l'échelle microscopique ? Si oui, comment peut-on exprimer le terme de masse ajoutée et le préfacteur du dernier terme de l'équation (3.29) ? De plus, l'interprétation de cette équation comme une description d'une force exercée par le solvant sur le soluté, dépendante du temps, à l'équilibre thermodynamique doit être clarifiée puisqu'elle suppose que le soluté à une vitesse nulle au temps $t = 0$.

Pour répondre à ces questions nous allons réaliser des simulations de dynamique moléculaire et évaluer directement le noyau de mémoire pour la diffusion dans un fluide simple pour une particule marquée qui à la même taille et la même masse que la particule du bain. A ces conditions thermodynamiques, la diffusion ne provient pas seulement des collisions mais aussi du transport de masse, où la séparation d'échelle de temps entre les modes hydrodynamiques et le mouvement du soluté n'est pas aisée. Notre approche est basée sur le formalisme de projection de Mori-Zwanzig 1.3.2 que nous avons déjà introduit dans le chapitre 1.

3.3 Terme de masse

Nous avons vu précédemment que le noyau de mémoire décroît aux temps longs en $t^{-3/2}$, ce qui est en accord avec la limite aux temps longs du noyau de mémoire

hydrodynamique correspondant à l'équation (3.29). L'analogie peut-être poussée plus loin sans avoir recours au modèle hydrodynamique. On considère la transformée de Laplace du noyau $\tilde{K}(s)$ pour $s > 0$:

$$\tilde{K}(s) = \int_0^{+\infty} K(t) e^{-st} dt \quad (3.30)$$

et son intégrale, obtenue par intégration par partie,

$$L(t) = - \int_t^{+\infty} K(u) du \quad (3.31)$$

En combinant (3.30) et (3.31), on a

$$\tilde{K}(s) = \zeta + s \int_0^{+\infty} L(t) e^{-st} dt \quad (3.32)$$

Le comportement asymptotique de $L(t)$ pour $t \rightarrow +\infty$ vaut

$$L(t) = \alpha \pi^{-1/2} t^{-1/2} + \mathcal{O}(t^{-1/2}) \quad (3.33)$$

où l'on a défini le préfacteur asymptotique comme

$$\alpha \pi^{-1/2} = \frac{4}{3\rho m} \zeta^2 [4\pi(\nu + D)]^{-3/2} \quad (3.34)$$

où $\pi^{-1/2}$ est introduit à des fins de comparaison avec l'équation de Basset-Boussinesq. $L(t)$ n'est donc pas intégrable mais si l'on soustrait la contribution divergente (3.33), $L(t) - \alpha \pi^{-1/2} t^{-1/2}$ devient intégrable si l'on fait l'hypothèse qu'il décroît plus rapidement que t^{-1} à l'infini. L'équation (3.32) s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \tilde{K}(s) &= \zeta + s \int_0^{+\infty} \left(L(t) - \alpha \pi^{-1/2} t^{-1/2} \right) e^{-st} dt + s \alpha \pi^{-1/2} \int_0^{+\infty} t^{-1/2} e^{-st} dt \\ &= \zeta + \frac{m_0}{2} s + \mathcal{O}(s) + s^{1/2} \alpha \pi^{-1/2} \int_0^{+\infty} u^{-1/2} e^{-u} du \\ &= \zeta + \frac{m_0}{2} s + \mathcal{O}(s) + s^{1/2} \alpha \pi^{-1/2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \\ &= \zeta + \alpha s^{1/2} + \frac{m_0}{2} s + \mathcal{O}(s) \end{aligned} \quad (3.35)$$

avec la fonction Gamma $\Gamma(\frac{1}{2}) = \pi^{1/2}$. Cette expansion est valable pour s petit et on a introduit un terme homogène à une masse définie par

$$m_0 = 2 \int_0^{+\infty} \left(L(t) - \alpha \pi^{-1/2} t^{-1/2} \right) dt \quad (3.36)$$

$$= -2 \int_0^{+\infty} \left(K(t) - \frac{1}{2} \alpha \pi^{-1/2} t^{-3/2} \right) t dt \quad (3.37)$$

La seconde égalité (3.37) est obtenue en réalisant une intégration par partie.

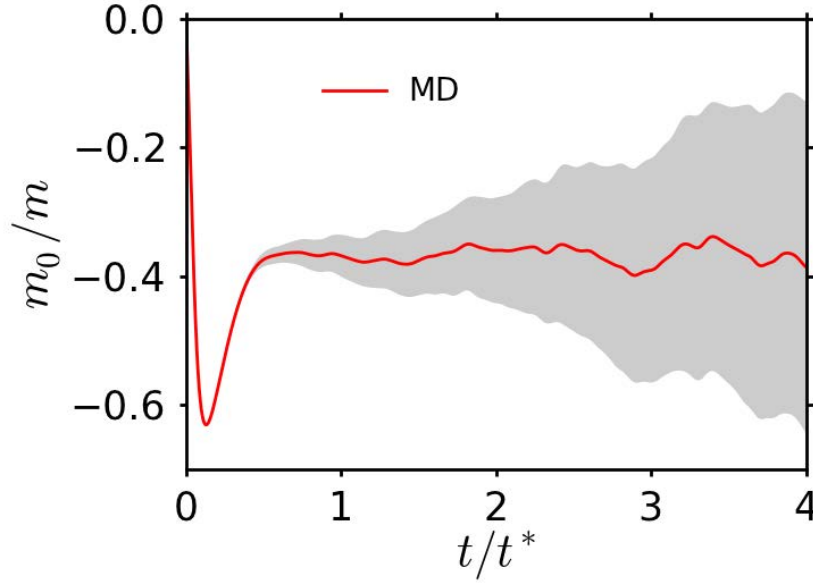


FIGURE 3.9 – Masse effective normalisée par la masse m de la particule LJ en fonction temps. Zone grise : erreur statistique intégrée sur les dix blocs.

La figure 3.9 présente le résultat obtenu de la masse effective ajoutée normalisée par la masse de la particule en fonction du temps, calculée à partir de la relation (3.37). Le plateau observé démontre la convergence de l'intégrale et valide ainsi l'hypothèse réalisée. Notons cependant que l'erreur croît très rapidement avec le temps, ainsi on ne présente le résultat que jusqu'à un temps égale à $t = 4t^*$. On trouve étonnamment une masse négative, qui vaut $m_0 \sim -0.36m$ en contradiction avec la prédiction hydrodynamique. Si l'on considère la limite $\alpha \rightarrow 0$, la transformée du noyau de mémoire vaut $\tilde{K}(s) = \zeta + \frac{m_0}{2}s$ qui peut-être réécrite comme $\tilde{K}(s) \sim \zeta/(1 + s\tau)$ où l'on fait apparaître un temps caractéristique $\tau = -\frac{m_0}{2\zeta}$. Dans ce cas on peut considérer que le noyau de mémoire décroît exponentiellement en $K(t) = \frac{\zeta}{\tau}e^{-t/\tau}$. Bien que nous ayons vu que le noyau de mémoire ne décroît pas exponentiellement, on peut estimer le temps τ pour lequel le noyau de mémoire s'annule la première fois. La figure (3.8) nous donne une estimation de $\tau \sim 0.1t^*$. Étant donné que la friction vaut $\zeta \sim 4.4$ en unités LJ d'après la figure 3.7, on trouve une masse correspondant à $m_0 \sim -0.88m$. Cette valeur correspond à la décroissance initiale de l'intégrale sur la figure 3.7 et n'est pas vraiment en accord avec la masse trouvée mais nous donne un ordre de grandeur. L'accroissement de l'intégrale qui suit après $t \sim 0.1t^*$ est attribué à la contribution hydrodynamique qui correspond au fluide déplacé par la particule dans le fluide. Ce raisonnement explique la contribution négative à la masse qui provient de l'établissement initial du régime hydrodynamique. Ce résultat suggère que même en négligeant le com-

portement hydrodynamique aux temps longs, le terme de force de friction retardée dans l'équation de Langevin généralisée (1.27) peut-être approximé de manière plus adéquate si l'on considère qu'il est proportionnel à $-\zeta \mathbf{v}(t) + \zeta \tau \dot{\mathbf{v}}(t) \sim -\zeta \mathbf{v}(t - \tau)$, plutôt que de considérer la vitesse instantanée.

3.4 Hydrodynamique moléculaire

On se demande comment l'équation de Basset-Boussinesq peut-être retrouvée à partir du noyau de mémoire $K(t)$. Pour cela on utilise la même stratégie que Hynes 1.3.3, c'est-à-dire que l'on imagine une situation où le système est placé légèrement hors équilibre par une force externe infinitésimale \mathbf{f}_e . On supposera de plus ici, que les variations de \mathbf{f}_e sont très lentes. À $t = 0$, le système est à l'équilibre avant l'application de la perturbation, la moyenne d'ensemble de la vitesse initiale est donc $\bar{\mathbf{v}}(0) = 0$. Dans ce cas l'équation d'évolution pour la moyenne d'ensemble de la vitesse est

$$m \dot{\bar{\mathbf{v}}}(t) = - \int_0^t \bar{\mathbf{v}}(t-u) K(u) du + \mathbf{f}_e(t) \quad (3.38)$$

$$= - [\bar{\mathbf{v}}(t-u) L(u)]_0^t - \int_0^t \dot{\bar{\mathbf{v}}}(t-u) L(u) du + \mathbf{f}_e(t) \quad (3.39)$$

$$= -\zeta \bar{\mathbf{v}}(t) - \int_0^t \dot{\bar{\mathbf{v}}}(t-u) L(u) du + \mathbf{f}_e(t) \quad (3.40)$$

$$= -\zeta \bar{\mathbf{v}}(t) - \int_0^t \dot{\bar{\mathbf{v}}}(t-u) \left(L(u) - \alpha \pi^{-1/2} u^{-1/2} \right) du \\ - \alpha \pi^{-1/2} \int_0^t \dot{\bar{\mathbf{v}}}(t-u) u^{-1/2} du + \mathbf{f}_e(t) \quad (3.41)$$

$$= -\zeta \bar{\mathbf{v}}(t) - \frac{1}{2} m_0 \dot{\bar{\mathbf{v}}}(t) - \alpha \pi^{-1/2} \int_0^t \dot{\bar{\mathbf{v}}}(u) (t-u)^{-1/2} du + \mathbf{f}_e(t) \quad (3.42)$$

où l'on a utilisé une intégration par partie et soustrait le terme de divergence comme précédemment pour faire apparaître le terme de masse m_0 . L'équation d'évolution (3.42) pour une moyenne d'ensemble de la vitesse $\bar{\mathbf{v}}$ correspond au noyau de mémoire défini par (3.35) à l'ordre s . Ce résultat qui découle de la théorie de la réponse linéaire, est analogue à l'équation de Basset-Boussinesq (3.29) dans le cas où l'on considère une sphère dans un fluide incompressible :

- la friction ζ est donnée par celle de Stokes pour des conditions aux bords non-glissantes, $\zeta^{BB} = 6\pi\eta R$
- la masse est celle du fluide déplacé par une sphère de rayon R , $m_0^{BB} = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho$
- le préfacteur du dernier terme de (3.42) vaut $\alpha^{BB} = \zeta R \nu^{-1/2}$ dans la limite où le nombre de Schmidt est grand.

L'équation (3.42) est donc une généralisation de l'équation de Basset-Boussinesq (3.29) pour un soluté quelconque qui satisfait l'hypothèse générique du comportement aux temps longs du noyau de mémoire. En particulier, la convergence

de l'intégrale est assurée comme le montre la figure 3.7, $L(t) - \alpha\pi^{-1/2}t^{-1/2}$ décroît bien plus vite que t^{-1} dans notre cas.

3.5 Fonction d'auto-corrélation des vitesses

Chow et Hermans ont étudié la dynamique d'un soluté Brownien soumis à la force de Basset-Boussinesq et ont fourni une expression explicite pour la fonction d'auto-corrélation des vitesses [93]. Leur prédiction analytique, adaptée ici pour prendre en compte explicitement les valeurs de ζ , α et m_0 pour un soluté générique est comparée au résultat de dynamique moléculaire sur la figure 3.10 à l'échelle linéaire et logarithmique.

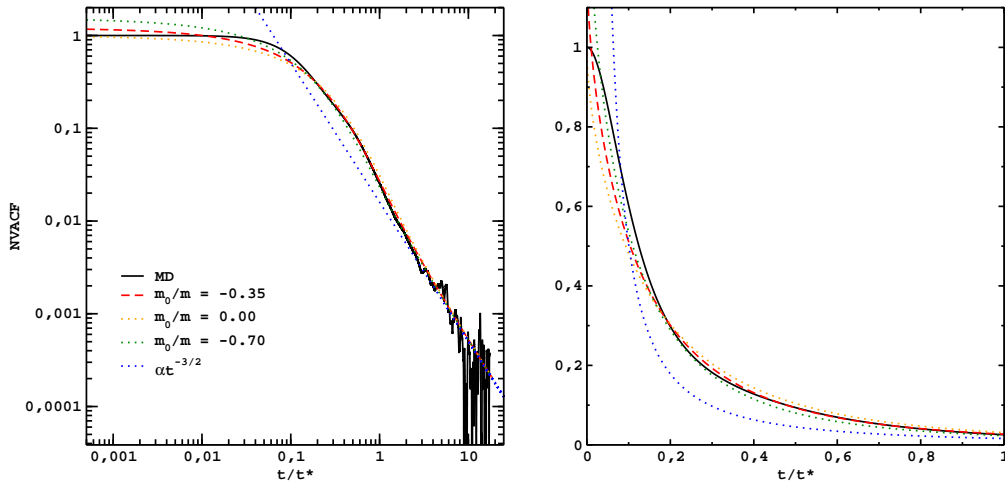


FIGURE 3.10 – Fonction d'auto-corrélation des vitesses normalisée (NVACF), à gauche en échelle logarithmique et à droite en échelle linéaire aux temps courts. Les résultats de MD, en trait continu noir, sont comparés aux résultats analytiques, correspondant à l'équation avec 3 différentes valeurs de la masse ajoutée m_0 et au comportement hydrodynamique aux temps long en trait pointillé bleu.

Le résultat est en excellent accord jusqu'à des temps relativement courts $0.5 t^*$, correspondant à l'échelle de temps balistique de la particule de soluté, sans avoir eu recours à un ajustement des paramètres. Ceci démontre la pertinence de la définition de la masse obtenue à partir du noyau de mémoire et non pas à partir de considérations géométriques du soluté où des propriétés hydrodynamiques du solvant. A des fins de comparaison, est présenté sur la figure 3.10 les prédictions de Chow-Hermans en considérant que le terme de masse ajoutée est nulle ou deux fois la valeur de (3.37). On remarque que ceux-ci ne décrivent pas correctement les résultats de dynamique moléculaire aux temps intermédiaires. Comme attendu, le noyau de mémoire tronqué (3.35) ne peut décrire le comportement aux temps courts. En particulier, la force hydrodynamique de Basset-Boussinesq donne une valeur incorrecte de la valeur initiale de la fonction d'auto-corrélation des vitesses, i.e $k_B T/m^*$, où m^* est la masse effective $m^* = m + m_0/2$ au lieu de $k_B T/m$ [93].

Enfin considérons les implications de ces résultats pour des solutés de grande taille. On considère ici le soluté sphérique avec une densité égale à celle du solvant, ce qui est un cas courant dans les situations expérimentales de colloïdes sphériques en suspension avec une masse de $M = \rho_0(4\pi R^3)/3$. La discussion suivante est illustrée sur la figure 3.11. Pour une grande particule où $R \gg \sigma/2$ et $M \gg m$, la friction d'Enskog, qui évolue avec R^2 domine la friction de Stokes où $\zeta_S \propto R$, et cette dernière est retrouvée aux temps longs. De manière similaire, la masse ajoutée hydrodynamique, qui évolue avec R^3 , est dominée par la contribution négative d'Enskog $-\zeta_E \tau_0$ car $\zeta_E \propto R^2$ et τ_0 dépendent faiblement de R . Cette situation correspond à l'échelle de temps des collisions entre le solvant et le soluté, et donc est contrôlée par la dynamique rapide du solvant. Après cette courte décroissance initiale aux valeurs négatives, la masse ajoutée croît jusqu'à sa valeur finale m_0^{BB} sur le temps $\tau_m \propto R^2/\nu$. Aux temps longs la masse ajoutée est dominée pour un soluté de grande taille par la contribution hydrodynamique positive $m_0^{BB} \propto R^3$. Alors que cette analyse simplifie largement les caractéristiques moléculaires, τ_m nous donne cependant un ordre de grandeur correct pour le temps utilisé pour calculer l'intégrale convergente définissant la masse ajoutée.

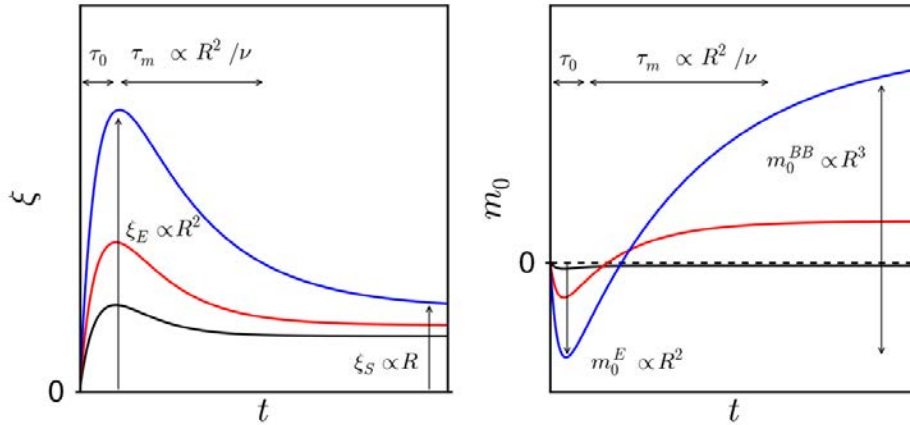


FIGURE 3.11 – Evolution schématique de la friction (a) et de la masse (b) en fonction du rayon du soluté R . Les courbes correspondent à une augmentation du rayon respectivement représentée en noir, rouge puis bleu. La friction et la masse ajoutée m_0 évoluent schématiquement en deux temps : un temps microscopique τ_0 correspondant aux collisions entre le soluté et le solvant et un temps de diffusion $\tau_m \propto R^2/\nu$.

3.6 Distribution du bruit

Finalement l'algorithme a été utilisé afin d'analyser la distribution du bruit et son histoire. Les résultats sont présentés sur la figure 3.12. Pour $t = 0$, la distribution du bruit coïncide avec celle de la force étant donné que les deux observables sont identiques (1.78). Cette distribution est non-gaussienne avec une queue étendue qui décroît approximativement exponentiellement étant dominée à courte portée par les collisions binaires [98, 99]. Puis la distribution du bruit varie rapidement dans l'intervalle de temps $\sim 0.1 t^*$ avant de devenir stationnaire. Plus spécifiquement, la distribution s'élargit dans les régions où le bruit est faible et rétrécit pour les grands bruits. Le second moment de la distribution est conservé à tous les temps comme conséquence de la propriété générale $\langle \mathbf{F}^+(t) \mathbf{F}^+(0) \rangle = \langle \mathbf{F}^+(t+u) \mathbf{F}^+(u) \rangle$, ce qui ne se décrit pas simplement à partir de la stationnarité de la dynamique étant donné que \mathbf{F}^+ évolue selon la dynamique projetée [79].

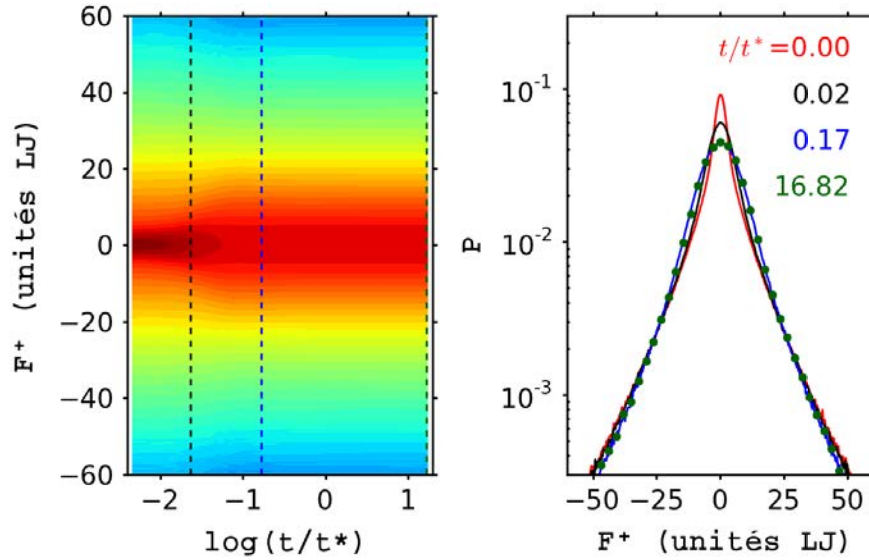


FIGURE 3.12 – Distribution du bruit \mathbf{F}^+ en fonction du temps en unités LJ. Les traits discontinus sur la figure à gauche indiquent les temps pour lesquels la distribution de probabilité est reportée sur la figure de droite.

3.7 Conclusion

Le noyau de mémoire pour la diffusion d'une particule marquée dans un fluide Lennard-Jones aux conditions super-critiques exhibe une longue queue en $\gamma t^{-3/2}$, imitant la longue queue de la fonction d'auto-corrélation des vitesses. Ceci donne naissance à une force, entrant dans l'équation d'évolution de la particule marquée, de la même forme que celle de Basset-Boussinesq. Alors que cette dernière est de nature hydrodynamique, la force obtenue provient de la dynamique microscopique. En particulier, la masse présente dans l'équation d'évolution peut-être calculée en soustrayant la longue queue du noyau de mémoire. Cette masse trouvée est négative et est reliée à l'effet de retard de la force de friction. Ces contributions non-markoviennes à l'équation d'évolution de la vitesse de la particule marquée sont accompagnées d'une distribution non-gaussienne de la force aléatoire.

La friction, la force analogue à celle de Basset-Boussinesq et la masse nous permettent de reconstruire la fonction d'auto-corrélation des vitesses de la particule marquée jusqu'à des temps microscopiques. Les outils introduits dans ce travail ouvrent la porte à l'étude de l'effet de la taille du soluté et de sa masse sur les trois différentes contributions de la force. L'évolution de la masse ouvre la voie à l'étude des effets isotopiques mais elle permet également de quantifier le nombre de molécules emportées par les ions durant son déplacement.

Écoulement microscopique

Je tiens le flot de la rivière comme un violon.

Paul Éluard, Le Livre ouvert.

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 4.1 | Fonction de réponse | 83 |
| 4.2 | Réponse transitoire | 88 |
| 4.3 | Effets des fluctuations sur la description hydrodynamique . | 90 |
| 4.4 | Modèle analytique pour les conditions aux bords | 95 |
| 4.5 | Interlude expérimental | 97 |
| 4.6 | Conclusion | 104 |

Une particule dans un fluide est soumise continuellement à des collisions ce qui mène au mouvement Brownien. À son tour, la particule échange de la quantité de mouvement avec son entourage et la friction résultant induit des excitations dans le bain, qui en fin de compte déclenchent les modes hydrodynamiques. Nous avons vu dans le chapitre 1, qu'Einstein a montré que cette force dissipative est proportionnelle aux fluctuations de la force aléatoire due aux collisions [2]. Si l'on considère que la friction est la force hydrodynamique due à l'écoulement autour d'une particule ayant une vitesse prescrite, on obtient la fameuse relation de Stokes-Einstein pour la diffusion (1.4). On a pu alors décrire les propriétés atomiques fluctuantes, comme la fonction d'auto-corrélation des vitesses, à partir d'une description hydrodynamique de la réponse du bain (3.1). Théoriquement comme expérimentalement, une grande attention a été portée sur le lien entre diffusion moléculaire et les modes hydrodynamiques du bain [21, 22, 97, 100–104]. Ce qui contraste avec la théorie d'Enskog qui est basée sur une description de collisions isolées. Hynes, Kapral and Weinberg [101] ont montré que la description hydrodynamique de l'écoulement autour d'une particule ayant une vitesse prescrite, où la vitesse normale au contact est nulle afin d'assurer la non-pénétrabilité des particules, contredit la distribution de Boltzmann pour les vitesses des particules. Afin de concilier ces deux points de vue, ces auteurs ont ensuite introduit des conditions aux bords complexes pour l'écoulement hydrodynamique avec à l'intérieur une zone moléculaire dominée par les collisions et considérant la vitesse prescrite comme la limite correcte pour des particules grandes et lourdes. Cependant, pour des particules de taille moléculaire, on s'attend à ce que les fluctuations de la vitesse jouent un rôle crucial. La difficulté étant d'obtenir une description fidèle pour un écoulement autour d'une particule en incluant les fluctuations thermiques de sa vitesse. Ainsi la validité de la relation de Stokes-Einstein pose des questions fondamentales dans le régime de solutés moléculaires, c'est-à-dire à l'échelle microscopique. Le modèle hydrodynamique est-il valide à l'échelle microscopique ? Si oui, quelles sont les conditions au bords de l'écoulement ? Comment interpréter le rayon hydrodynamique à l'échelle microscopique ?

Pour répondre à ces questions nous allons évaluer directement l'écoulement autour d'une particule diffusive afin de le comparer avec la solution hydrodynamique. Cette étude est non triviale à priori car la réponse du bain au mouvement diffusif

d'une particule n'est pas instantanée et donc non locale en temps. Il faut donc trouver une nouvelle approche. Notre approche est basée sur le formalisme de projection de Mori-Zwanzig 1.3.2 et sur la théorie de la réponse linéaire par des moyennes d'ensemble que nous avons déjà introduit dans le chapitre 1.

4.1 Fonction de réponse

Précédemment nous avons dérivé une équation stochastique (1.63) pour la variable physique \dot{A}_t . Maintenant nous allons utiliser le même formalisme, non plus pour la dérivée temporelle d'une variable, mais pour une variable $\mathcal{J}_t(\mathbf{r})$. On obtient [105]

$$\mathcal{J}(\mathbf{r}, t) = \Omega_{\mathcal{J}}(\mathbf{r})\mathbf{v}_1(t) + \int_0^t K_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t - u)\mathbf{v}_1(u) du + \mathcal{R}_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t). \quad (4.1)$$

où \mathbf{v}_1 est la vitesse de la particule marquée. Le premier terme de cette équation est la contribution instantanée et réversible, le second représente la corrélation non locale en temps entre la vitesse de la particule marquée et les fluctuations du bain à travers un noyau de friction $K_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t)$ et enfin le dernier terme $\mathcal{R}_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t)$ représente la force aléatoire du solvant. On définit le coefficient de réponse $\Gamma_{\mathcal{J}}(\mathbf{r})$ de l'observable \mathcal{J} induit par la vitesse de la particule marquée $\bar{\mathbf{v}}_1(t)$

$$\Gamma_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}) = \Omega_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}) + \int_0^{+\infty} K_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t) dt \quad (4.2)$$

Considérons que l'on applique une force infinitésimale, sur la particule marquée, qui varie très lentement c'est-à-dire dans la limite d'une variation lente de la perturbation. La friction dans ce cas correspond à celle donnée par Kubo [35]. De plus, la vitesse moyenne de la particule marquée $\bar{\mathbf{v}}_1(t)$ et la réponse du bain $\bar{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t)$, où la moyenne est effectuée sur un grand nombre de répliques du système, sont reliées par [42]

$$\bar{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t) = \Gamma_{\mathcal{J}}(\mathbf{r})\bar{\mathbf{v}}_1(t) \quad (4.3)$$

Cette quantité sera l'objet de notre étude. En supposant que le noyau $K_{\mathcal{J}}(t)$ et la fonction d'auto-corrélation des vitesses sont tous deux intégrables, nous allons montrer que le coefficient de réponse $\Gamma_{\mathcal{J}}^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ peut s'écrire sous la forme

$$\Gamma_{\mathcal{J}}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{\langle \mathcal{J}^{\alpha}(\mathbf{r}, 0) \Delta \mathbf{r}_1^{\beta}(T) \rangle}{3D} \quad (4.4)$$

où $\alpha, \beta = x, y, x$ et D est le coefficient de diffusion de la particule marquée et où nous avons introduit $\Delta \mathbf{r}_1(t) = \mathbf{r}_1(t) - \mathbf{r}_1(0)$ le déplacement de la particule entre les temps 0 et t .

Cette relation peut se dériver après quelques manipulations qui sont les suivantes. Tout d'abord on multiplie des deux côtés l'équation (4.1) par la vitesse de la particule

marquée $\mathbf{v}_1(0)$ puis on prend la moyenne à l'équilibre afin de se débarrasser de $\mathcal{R}_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t)$ puisque $\langle \mathbf{v}_1(0) \otimes \mathcal{R}_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t) \rangle = 0$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}_1(0) \otimes \mathcal{J}(\mathbf{r}, t) \rangle &= \Omega_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}) \times \langle \mathbf{v}_1(0) \otimes \mathbf{v}_1(t) \rangle \\ &+ \int_0^t K_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t-u) \langle \mathbf{v}_1(0) \otimes \mathbf{v}_1(u) \rangle du. \end{aligned} \quad (4.5)$$

où \otimes est le produit tensoriel. Or le tenseur $\langle \mathbf{v}_1(0) \otimes \mathbf{v}_1(u) \rangle$ est proportionnel au tenseur unité $\mathbf{1}$ par symétrie de rotation, on a

$$\langle \mathbf{v}_1(0) \otimes \mathbf{v}_1(u) \rangle = \langle v_1^z(0) v_1^z(u) \rangle \cdot \mathbf{1} \quad (4.6)$$

si la vitesse moyenne de la particule marquée est parallèle à l'axe z .

Enfin il suffit d'intégrer (4.5) à gauche et à droite entre 0 et $+\infty$, on a

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{v}_1(0) \otimes \mathcal{J}(\mathbf{r}, t) \rangle dt &= \Omega_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}) \int_0^{+\infty} \langle v_1^z(0) v_1^z(t) \rangle dt \\ &+ \int_0^{+\infty} \int_0^t K_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t-u) \langle v_1^z(0) v_1^z(u) \rangle du dt \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} &= \Omega_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}) \int_0^{+\infty} \langle v_1^z(0) v_1^z(t) \rangle dt \\ &+ \int_0^{+\infty} \int_u^{+\infty} K_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t-u) \langle v_1^z(0) v_1^z(u) \rangle dt du \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} &= \Omega_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}) \int_0^{+\infty} \langle v_1^z(0) v_1^z(t) \rangle dt \\ &+ \int_0^{+\infty} K_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t) dt \int_0^{+\infty} \langle v_1^z(0) v_1^z(t) \rangle dt \end{aligned} \quad (4.9)$$

où l'on a pu faire une séparation de variables en utilisant les propriétés de l'intégration (4.8) puis en effectuant un changement de variable (4.9). En supposant que l'intégrale de la fonction d'auto-corrélation des vitesses est non nulle, on a donc

$$\Omega_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}) + \int_0^{+\infty} K_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t) dt = \frac{\int_0^{+\infty} \langle \mathbf{v}_1(0) \otimes \mathcal{J}(\mathbf{r}, t) \rangle dt}{\int_0^{+\infty} \langle v_1^z(0) v_1^z(t) \rangle dt} \quad (4.10)$$

$$= \frac{1}{D} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{v}_1(0) \otimes \mathcal{J}(\mathbf{r}, t) \rangle dt \quad (4.11)$$

pour obtenir le résultat final

$$\Gamma_{\mathcal{J}}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{D} \int_0^{+\infty} \langle v_1^\alpha(0) \mathcal{J}^\beta(\mathbf{r}, t) \rangle dt \quad (4.12)$$

$$= \frac{1}{D} \int_0^{+\infty} \langle v_1^\alpha(-t) \mathcal{J}^\beta(\mathbf{r}, 0) \rangle dt \quad (4.13)$$

$$= \frac{1}{D} \int_0^{+\infty} \langle v_1^\alpha(t) \mathcal{J}^\beta(\mathbf{r}, 0) \rangle dt \quad (4.14)$$

où on a utilisé la réversibilité de la dynamique. On peut introduire le déplacement de la particule diffusive $\Delta \mathbf{r}_1(t)$ de la manière suivante

$$\Gamma_{\mathcal{J}}^{\alpha\beta} = \frac{1}{D} \int_0^{+\infty} \langle v_1^\alpha(t) \mathcal{J}^\beta(\mathbf{r}, 0) \rangle dt \quad (4.15)$$

$$= \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{\langle \Delta r_1^\alpha(T) \mathcal{J}^\beta(\mathbf{r}, 0) \rangle}{D} \quad (4.16)$$

$$= \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{\langle \Delta r_1^\alpha(T) \mathcal{J}^\beta(\mathbf{r}, 0) \rangle}{\langle \Delta r_1^z(T) v_1^z(0) \rangle} \quad (4.17)$$

en notant que

$$\Delta \mathbf{r}_1(T) = \int_0^T \mathbf{v}_1(t) dt \quad (4.18)$$

On a bien démontré que le coefficient de réponse $\Gamma_{\mathcal{J}}$ de l'observable \mathcal{J} peut s'écrire sous la forme de fonctions de corrélation où l'on a fait apparaître le déplacement de la particule diffusive $\Delta \mathbf{r}_1(t)$. Comme nous avons fait la remarque au début de ce chapitre, l'observable \mathcal{J} généralement utilisée est sa dérivée temporelle $\dot{\mathcal{J}}$. On peut vérifier la consistance de la relation que nous venons de dériver. Dans ce cas, l'équation (4.12) donne

$$\Gamma_{\dot{\mathcal{J}}} = \frac{1}{D} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{v}_1(0) \otimes \dot{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t) \rangle dt \quad (4.19)$$

$$= -\frac{1}{D} \langle \mathbf{v}_1(0) \otimes \mathcal{J}(\mathbf{r}, 0) \rangle \quad (4.20)$$

De cette expression, on reconnaît directement la relation d'Einstein pour le coefficient de friction (1.3) en choisissant $\dot{\mathcal{J}} = \mathbf{f}_1$ comme la force agissant sur la particule marquée

$$\zeta = -\Gamma_{\mathbf{f}_1} = \frac{k_B T_0}{D}, \quad (4.21)$$

Nous sommes maintenant en possession d'une fonction de réponse (4.4) qui correspond à une généralisation de la relation d'Einstein (1.3) dérivée à partir des équations microscopiques. Celle-ci correspond à une fonction de corrélation entre le déplacement total de la particule marquée et l'observable d'intérêt, divisée par le coefficient de diffusion. Elle est reliée au noyau de friction $K_{\mathcal{J}}(\mathbf{r}, t)$ via son intégrale. Cette fonction de réponse doit être calculée pour un déplacement observé à un temps suffisamment long et où les limites doivent être prises avec précaution comme pour le déplacement quadratique moyen (1.5). Avant de discuter du choix de l'observable, il est important de remarquer que cette fonction de réponse est un objet assez complexe car on a une matrice fonction de l'espace \mathbf{r} et nécessite, afin être implémenté numériquement, des considérations supplémentaires. Nous allons considérer que le fluide étudié est isotrope. Sous cette hypothèse, on peut utiliser les propriétés de symétries sphériques et d'inversion. Pour ce faire, nous allons utiliser la théorie des groupes. Un fluide isotrope possède les caractéristiques suivantes : invariance translationnelle, invariance rotationnelle, invariance par permutation et

invariance par opérations de symétrie. Selon la forme de l'observable \mathcal{J} , on obtient une décomposition particulière de la fonction de réponse. Pour ne pas alourdir ce chapitre, la démonstration est réalisée en annexe A. Le résultat est le suivant :

- si la fonction de corrélation que l'on considère est un champ de vecteurs $\mathbf{a}(\mathbf{r})$, elle se réduit à une fonction qui ne dépend plus que de la distance r

$$\mathbf{a}(\mathbf{r}) = \gamma(r) \hat{\mathbf{r}} \quad (4.22)$$

- si la fonction de corrélation que l'on considère est un champ tensoriel de rang 2, $\mathbf{T}(\mathbf{r})$, elle se réduit à la somme de deux fonctions qui ne dépendent que de la distance r

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = j_r(r) \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}} + j_\theta(r) (\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{Id}_3) \quad (4.23)$$

où $j_r(r)$ et $j_\theta(r)$ sont les composantes respectivement radiale et tangentielle, $\hat{\mathbf{r}}$ le vecteur unitaire selon le vecteur \mathbf{r} .

La théorie hydrodynamique traite des propriétés d'observables telles que la vitesse et la densité. Il semble donc assez naturel d'appliquer les résultats du paragraphe précédent aux observables qui sont la densité et la densité de courant locale. Considérons dans un premier temps le cas le plus simple où l'observable considérée est la densité locale $\delta\rho(\mathbf{r})$. On a par définition

$$\mathcal{J}(\mathbf{r}) \equiv \delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i \neq 1} \delta^3(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \quad (4.24)$$

Avec cette définition, le champ de vecteur de réponse (4.4) est la moyenne

$$\Gamma_{\delta\rho}(\mathbf{r}) = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{\sum_{i \neq 1} \langle \Delta\mathbf{r}_1(T) \delta^3(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \rangle}{D} \quad (4.25)$$

Dans un second temps, on considère que l'observable est la densité de courant locale $\mathbf{j}(\mathbf{r})$. L'étude tiendra compte explicitement du référentiel d'observation. Par définition, la densité de courant locale dans le référentiel du laboratoire, $\mathbf{j}^{\mathcal{L}}(\mathbf{r})$, vaut

$$\mathcal{J}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{j}^{\mathcal{L}}(\mathbf{r}) = \sum_{i \neq 1} \mathbf{v}_i \delta^3(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) = \sum_{i \neq 1} \mathbf{v}_i^{\mathcal{L}} \delta^3(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \quad (4.26)$$

et la densité de courant locale dans le référentiel de la particule marquée, $\mathbf{j}^{\mathcal{P}}(\mathbf{r})$, très similaire à l'expression précédente sauf que l'on soustrait à la vitesse de la particule de solvant la vitesse de la particule marquée

$$\mathcal{J}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{j}^{\mathcal{P}}(\mathbf{r}) = \sum_{i \neq 1} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_1) \delta^3(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) = \sum_{i \neq 1} \mathbf{v}_i^{\mathcal{P}} \delta^3(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \quad (4.27)$$

Avec ces définitions, les tenseurs de réponse (4.4) sont les moyennes

$$\Gamma_j^{\mathcal{L}/\mathcal{P}}(\mathbf{r}) = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{\sum_{i \neq 1} \langle \Delta\mathbf{r}_1(T) \otimes \mathbf{v}_i^{\mathcal{L}/\mathcal{P}} \delta^3(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \rangle}{D} \quad (4.28)$$

A partir de de l'expression (4.28), on peut facilement obtenir la vitesse locale de l'écoulement

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \frac{\Gamma_j(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \quad (4.29)$$

On souhaite maintenant extraire les différentes composantes $\gamma(r)$, $j_r^{\mathcal{L}/\mathcal{P}}(r)$ et $j_\theta^{\mathcal{L}/\mathcal{P}}(r)$ à partir des fonctions de réponse (4.25) et (4.28) afin de les évaluer par Dynamique Moléculaire. Rappelons avant tout quelques relations utiles [106]

$$\hat{\mathbf{r}} \otimes \hat{\mathbf{r}} : \hat{\mathbf{r}} \otimes \hat{\mathbf{r}} = 1 \quad (4.30)$$

$$\hat{\mathbf{r}} \otimes \hat{\mathbf{r}} : (\hat{\mathbf{r}} \otimes \hat{\mathbf{r}} - \mathbf{Id}_3) = 0 \quad (4.31)$$

$$(\hat{\mathbf{r}} \otimes \hat{\mathbf{r}} - \mathbf{Id}_3) : (\hat{\mathbf{r}} \otimes \hat{\mathbf{r}} - \mathbf{Id}_3) = 2 \quad (4.32)$$

En utilisant la propriété de symétrie (4.22), on extrait la fonction de réponse de la densité locale $\gamma(r)$ de la manière suivante

$$\gamma(r) = \Gamma_{\delta\rho}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{r}} \quad (4.33)$$

$$= \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{\sum_{i \neq 1} \langle (\Delta \mathbf{r}_1(T) \cdot \hat{\mathbf{r}}) \times \delta^3(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \rangle}{D} \quad (4.34)$$

$$= \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{\sum_{i \neq 1} \langle (\Delta \mathbf{r}_1(T) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i1}) \times \delta^3(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \rangle}{D} \quad (4.35)$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i \neq 1} \langle (\Delta \mathbf{r}_1(T) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i1}) \times \delta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1| - r) \rangle}{4\pi r^2 D} \quad (4.36)$$

où l'on a utilisé isotropie et l'on a intégré sur le volume $\sin\theta d\theta d\phi$. En utilisant l'orthogonalité des tenseurs $\hat{\mathbf{r}} \otimes \hat{\mathbf{r}}$ et $(\hat{\mathbf{r}} \otimes \hat{\mathbf{r}} - \mathbf{1})$, les expressions des deux composantes (4.23) pour la fonction de réponse de la densité de courant locale s'écrivent

$$j_r^{\mathcal{L}/\mathcal{P}}(r) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i \neq 1} \langle (\Delta \mathbf{r}_1(T) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i1}) \times (\mathbf{v}_i^{\mathcal{L}/\mathcal{P}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i1}) \delta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1| - r) \rangle}{4\pi r^2 D} \quad (4.37)$$

pour la composante radiale et

$$j_\theta^{\mathcal{L}/\mathcal{P}}(r) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i \neq 1} \left\langle \left[(\Delta \mathbf{r}_1(T) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i1}) \times (\mathbf{v}_i^{\mathcal{L}/\mathcal{P}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i1}) - \Delta \mathbf{r}_1(T) \cdot \mathbf{v}_i^{\mathcal{L}/\mathcal{P}} \right] \delta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1| - r) \right\rangle}{8\pi r^2 D} \quad (4.38)$$

pour la composante tangentielle.

Pour calculer numériquement ces quantités on procède de la manière suivante. Pour chaque particule du bain i , on prend le vecteur reliant la particule marquée 1 à celle de bain i et on calcule pour le déplacement de la particule marquée la projection selon le vecteur inter-particulaire $1i$. La moyenne, sur toute les particules du bain à une distance donnée de la particule marquée de la projection donne la densité locale. De même, on calcule pour le déplacement de la particule marquée et la vitesse de la particule du bain, ou la vitesse relative par rapport à la particule marquée, la projection selon le vecteur inter-particulaire et sa composante orthogonale. La

moyenne, sur toutes les particules du bain à une distance donnée de la particule marquée, des produits des deux projections donne la composante longitudinale de la densité de courant alors que le produit scalaire de la partie orthogonale donne la composante tangentielle de la densité de courant en effectuant la normalisation nécessaire. La distance inter-particulaire a été discrétisée avec un pas $\delta r = 0.1 \text{ \AA}$. La fonction de distribution radiale a été calculée en utilisant le même pas δr et le champ de vitesse a été calculé comme le rapport de la densité de courant avec la fonction de distribution radiale, là où elle n'est pas nulle. Dans le cas particulier où la particule marquée est identique à celle de bain, la statistique a été augmentée en moyennant sur toutes les particules prises comme la particule marquée tour à tour. Ceci est possible grâce au fait que les simulations sont à l'équilibre donc qu'il n'y a pas de distinction dans la dynamique entre la particule marquée et celles du bain. Enfin, on a utilisé l'expression de la densité dans les coordonnées sphériques pour reconstruire la carte de densité en calculant $\gamma(r) \cos \theta$ sur la boîte de simulation. De même on a utilisé l'expression du champ de vitesse dans les coordonnées sphériques pour reconstruire les lignes de courant du champ de vitesse dans le plan contenant la particule marquée placée à son origine en calculant $v_r(r) \cos \theta + v_\theta(r) \sin \theta$ sur la boîte de simulation.

4.2 Réponse transitoire

Avant de considérer la limite aux temps longs, nous avons calculé la réponse transitoire du bain à une force infinitésimale appliquée à la particule marquée à un temps passé fini T . La théorie hydrodynamique et les calculs réalisés par Alder et Wainwright pour une fluide de sphères dures prédisent un 'backflow' dans le champ de vitesse transitoire qui donne naissance à la queue au temps longs dans la fonction d'auto-corrélation des vitesses de la particule Brownienne, comme nous l'avons vu au chapitre précédent 3.1. Les lignes de courant du champ de vitesse transitoire mesuré dans le référentiel du laboratoire sont présentés figure 4.1 pour le fluide super-critique. Les simulations exhibent clairement un 'backflow' qui diffuse au loin de la particule marquée au cours du temps. Après 100 ps l'écoulement apparaît comme indépendant du temps et nous assure que la définition (4.4) converge. A partir de ce temps-là le 'turning point' ne diffuse plus à cause des effets de taille finie de notre boîte de simulation. Les cartes de densité aussi indiquées sur la figure 4.1 présentent une caractéristique attendue : on trouve une accumulation devant la particule et une déplétion à l'arrière de la particule.

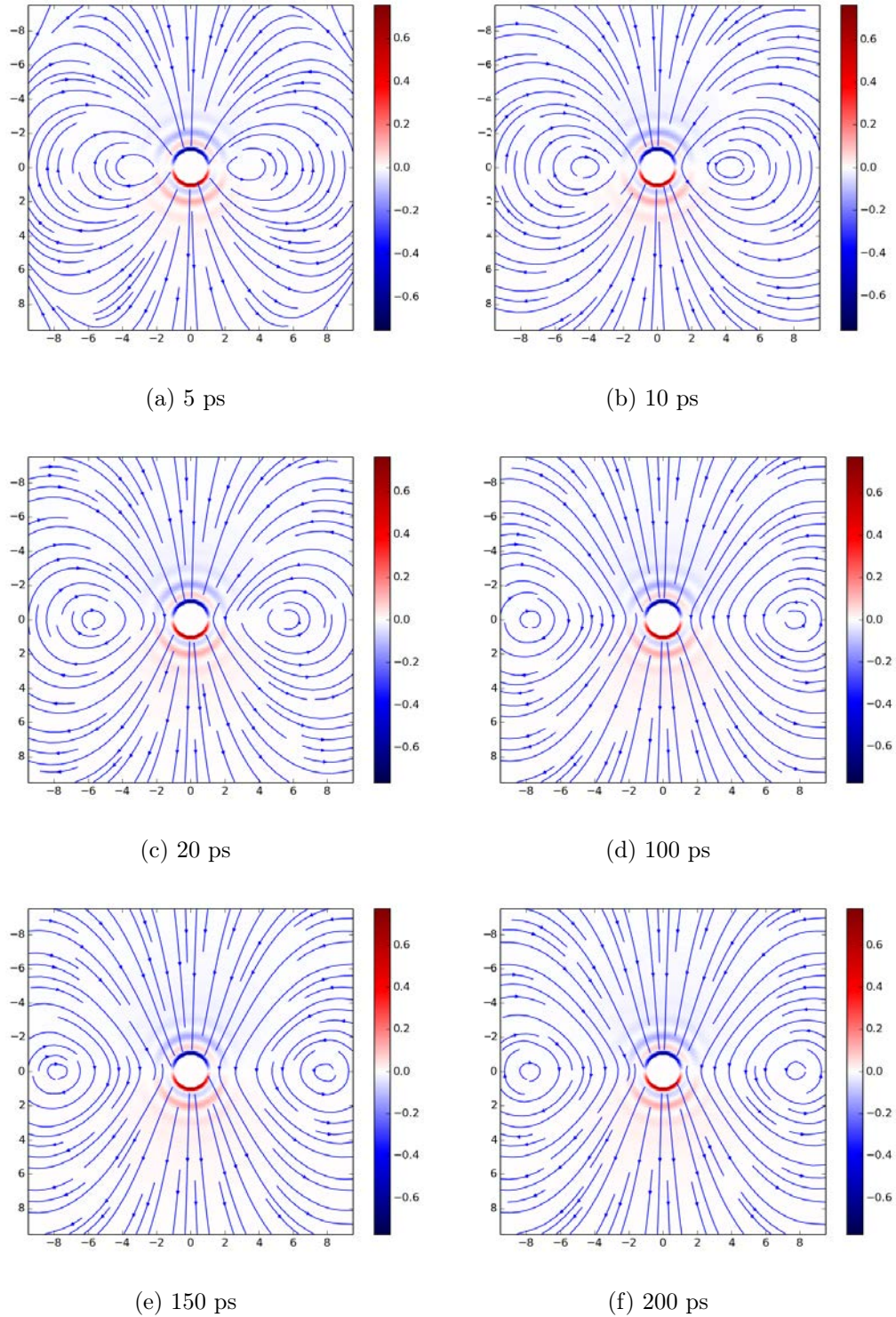


FIGURE 4.1 – Superposition des cartes de densité et des lignes de courant du champ de vitesse dans le plan contenant la particule marquée placée à son origine, pour le fluide SC, à différents temps.

4.3 Effets des fluctuations sur la description hydrodynamique

Le champ de vitesse du bain (4.29) discuté par la suite a été calculé à 100 ps lorsque l'on obtient une réponse stationnaire. Nous avons vu que celui-ci se décompose en deux composantes, radiale et tangentielle (4.23). Les figures 4.2 et 4.3 représentent les composantes radiales (trait continu noir) et tangentielles (trait continu rouge) aux temps longs dans les deux référentiels présentés précédemment, respectivement pour les fluides (SC) et (T). La composante radiale dans le référentiel de la particule a été translatée verticalement de 1 et respectivement de -1 pour la composante tangentielle, pour une meilleure comparaison avec les vitesses dans le référentiel du laboratoire. C'est le champ de vitesse autour de notre particule diffusive normalisé par la vitesse de la particule diffusive. Celui-ci présente une structure complexe aux courtes distances où les oscillations reflètent la structure moléculaire du fluide 2.4. Nous voulons maintenant interpréter le comportement asymptotique du champ de vitesse microscopique aux grandes distances. Le champ de vitesses hydrodynamique de Stokes tridimensionnel a exactement la même symétrie que le champ de vitesses que nous évaluons : nous avons donc la possibilité d'une comparaison directe entre le champ de vitesse extrait par dynamique moléculaire et la prolongation des solutions de Stokes pour le champ de vitesses. Cependant, pour ce faire, nous devons être minutieux avec le calcul de la solution hydrodynamique et prendre en compte les effets de taille finie de la simulation.

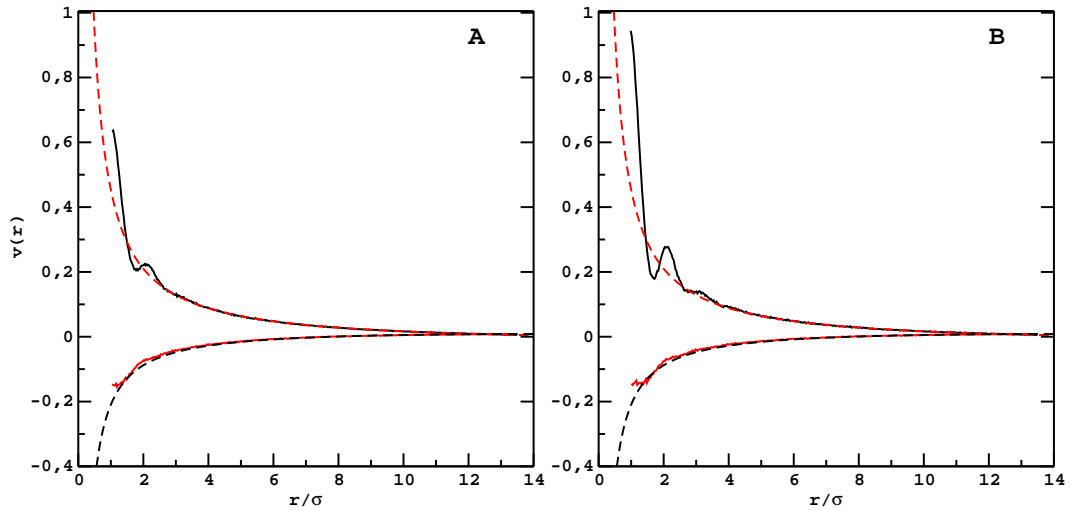


FIGURE 4.2 – Composantes radiale (trait continu noir) et tangentielle (trait continu rouge) du champ de vitesse dans le référentiel du laboratoire (A) et de la particule (B) obtenues par extraction de la Dynamique Moléculaire pour le fluide (SC). Les mêmes composantes obtenues par résolution des équations hydrodynamiques de Stokes pour le fluide incompressible avec des conditions aux bords glissantes sont représentées en traits discontinus.

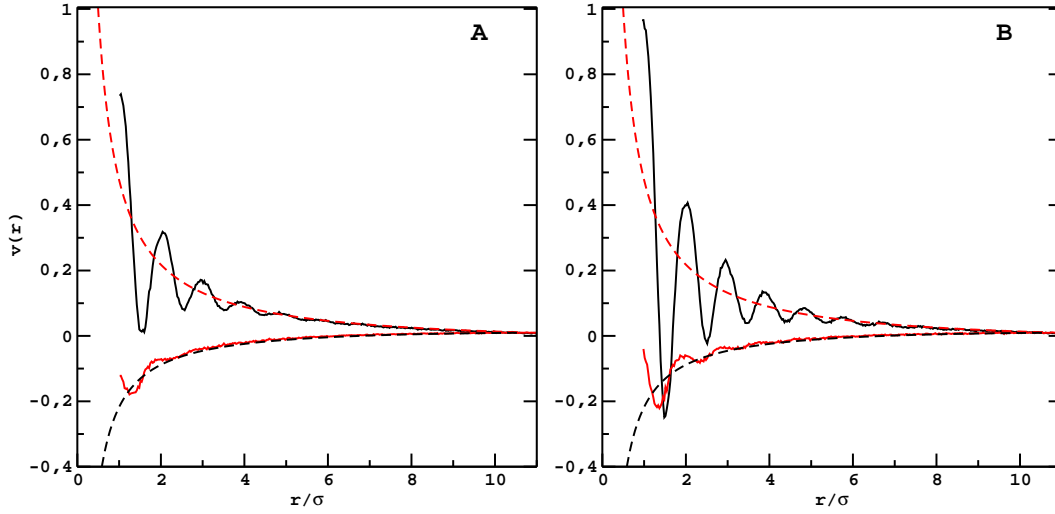


FIGURE 4.3 – Composantes radiale (trait continu noir) et tangentielle (trait continu rouge) du champ de vitesse dans le référentiel du laboratoire (A) et de la particule (B) obtenues par extraction de la Dynamique Moléculaire pour le fluide (T). Les mêmes composantes obtenues par résolution des équations hydrodynamique de Stokes pour le fluide incompressible avec des conditions aux bords glissantes sont représentées en traits discontinus.

Pour ce faire, la solution hydrodynamique dans le cas tridimensionnel incluant les conditions aux bords périodiques a été obtenue en considérant le flot visqueux induit par le mouvement d'un réseau tridimensionnel de sphères [107]. On peut montrer que ce calcul est équivalent à appliquer une force \mathbf{f} ponctuelle aux sommets de la maille tridimensionnelle [108]. En pratique, le champ de vitesse de Stokes tridimensionnel résultant a été calculé à chaque point de la boîte considérée en utilisant la méthode de sommation rapide [109]. A partir du champ de vitesse tridimensionnel obtenu, les composantes radiale et tangentielle ont été calculées en intégrant sur la sphère de rayon r en utilisant une grille de 100 points. Pour chaque paire θ et ϕ , les composantes radiales et tangentielles du produit tensoriel $\mathbf{f} \otimes \mathbf{v}(r, \theta, \phi)$ ont été calculées et moyennées sur l'ensemble du système. Dans le régime linéaire considéré ici, le champ de vitesse hydrodynamique est proportionnel à $\frac{\mathbf{f}}{\bar{\eta}}$, où $\bar{\eta}$ est la viscosité effective du fluide dans le modèle analytique. Pour une vitesse donnée \mathbf{v}_0 des sphères, la force \mathbf{f} est $\mathbf{f} = \mu \mathbf{v}_0$ où $\mu = \frac{D}{k_B T}$ est la mobilité de la particule. μ a été déterminé à partir du coefficient de diffusion extrait des simulations de DM.

Sur les figures 4.2 et 4.3, on constate qu'après quelques couches moléculaires autour de la particule l'écoulement induit par la particule diffusive est très bien reproduit par la solution hydrodynamique (en traits discontinus) pour le fluide incompressible avec des conditions aux bords glissantes. Ce résultat est remarquable et démontre que le comportement hydrodynamique est retrouvé à des échelles de

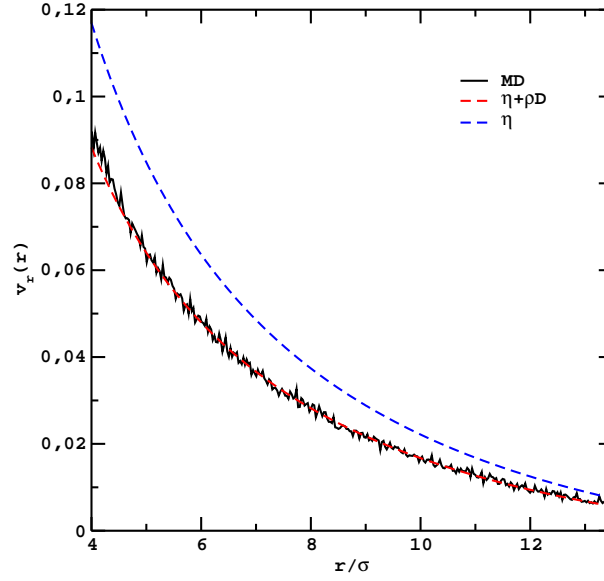


FIGURE 4.4 – Zoom sur la queue de la composante radiale du champ de vitesse obtenue par dynamique moléculaire pour le fluide (SC) (en trait continu noir) et de la solution hydrodynamique en considérant respectivement la viscosité effective égale à η (en trait discontinu bleu) et $\eta + \rho D$ (en trait discontinu rouge).

tailles très petites c'est-à-dire microscopiques. À ce stade nous avons tu le choix pris pour le calcul de la viscosité effective. Dans la résolution du champ de vitesse de Stokes, on considère que la viscosité effective correspond au cas où les sphères sont fixes, on a $\bar{\eta} = \eta$. Ce choix semble judicieux pour le fluide (T) où l'on observe effectivement le même comportement asymptotique entre le solution hydrodynamique et le champ de vitesse obtenu par dynamique moléculaire mais on obtient un désaccord pour le fluide (SC) (voir figure 4.4). Par contre, si on prend en compte dans la renormalisation la contribution de la diffusion de la particule marquée à la dissipation visqueuse, c'est à dire que la viscosité effective vaut $\bar{\eta} = \eta + \rho D$, où ρ est la densité moyenne du bain, cette fois-ci on observe que la solution hydrodynamique, représentée en trait discontinu rouge sur la figure 4.4, est en très bon accord avec le résultat obtenu par dynamique moléculaire. La contribution ρD est très faible dans le cas où le fluide (T) car $Sc = 101$ alors qu'elle devient non négligeable pour le fluide (SC) car $Sc = 3.4$. Cette normalisation correspond à une modification de la solution analytique hydrodynamique

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla \mathbf{P} + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \rho D \nabla^2 \mathbf{v} \quad (4.39)$$

où dans la région où ρ est constant, la solution satisfait bien une divergence nulle du champ de vitesse. Ce résultat est consistant avec les observations faites par Alder et Wainwright [11] et plus tard par Fushiki [110] pour la fonction d'auto-corrélation des vitesses de la particule Brownienne. L'origine de cet effet est la diffusion de

la particule par rapport au flot hydrodynamique décrit par le terme $\rho D \nabla^2 \mathbf{v}$ dans l'expression (4.39). Si on fait de même dans l'équation de conservation de la masse

$$\frac{d\rho}{dt} + \text{div} \rho \mathbf{v} = D \Delta \rho \quad (4.40)$$

cela n'a pas d'incidence sur la solution hydrodynamique non compressible car elle vérifie $\Delta \rho = 0$. Alors que Alder suggérait que seule la contribution d'Enskog de la diffusion doit être utilisée pour cette correction, Bedeaux et Mazur [21, 22], en utilisant la théorie de renormalisation de groupe, trouvent qu'il faut considérer la totalité du coefficient de diffusion. Nos résultats numériques sont en accord avec ces derniers.

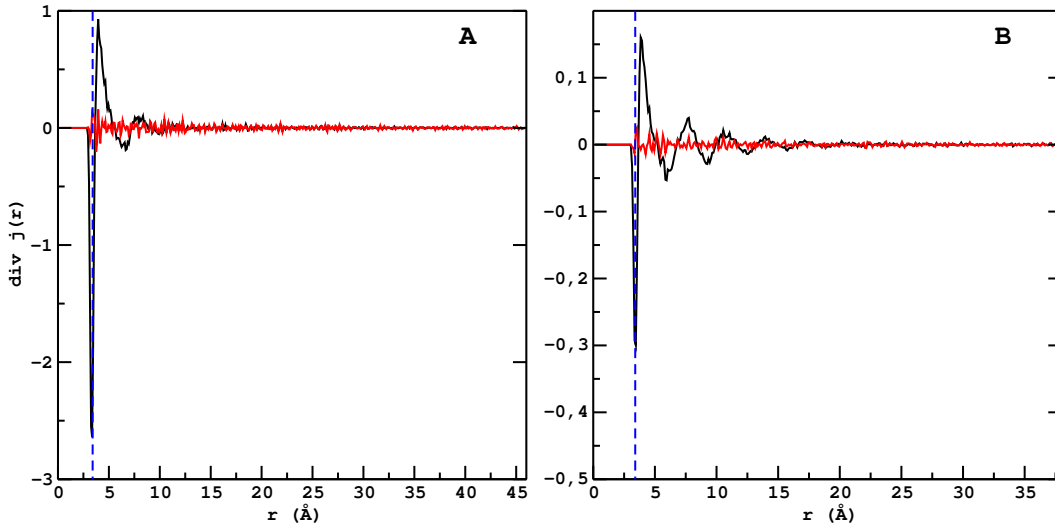


FIGURE 4.5 – Divergence de la densité de courant locale respectivement dans le référentiel du laboratoire (en trait continu noir) et dans le référentiel de la particule (en trait continu rouge), pour le fluide (SC) sur la figure à gauche (A) et pour le fluide (T) à droite (B).

Nous allons maintenant nous intéresser aux conditions aux bords du champ de vitesse du bain induit par la diffusion d'une particule marquée. Sur les figures 4.2 et 4.3, la distance est normalisée par σ , qui correspond à la taille de la particule LJ. Ainsi, lorsque nous parlons de contact, on considère que $r = \sigma$. Si cette définition peut paraître arbitraire étant donné que le potentiel d'interaction entre les particules est continu, on peut se convaincre que ce choix est approprié en observant la divergence de la densité de courant locale en fonction de la distance r . Cette dernière est présentée sur la figure 4.5 pour les deux fluides (SC) et (T). Dans le référentiel de la particule, la divergence de la densité de courant locale est nulle (en rouge), ce qui est attendu en hydrodynamique car on a une conservation du volume sous l'action du flot de la densité de courant, alors que dans le référentiel du laboratoire (en noir) on observe une variation avec un minimum localisé à la distance $r = \sigma$ (en trait

bleu discontinu) quelque soit le fluide considéré. La divergence d'un champ vectoriel peut être interprétée comme une mesure de l'accroissement de la matière en un point donné : tout ce passe comme s'il y avait une source lorsque la divergence est positive et un puit lorsqu'elle est négative. Ainsi le pic négatif observé dans la divergence de champ vectoriel, à $r = \sigma$, nous indique qu'il y a un effet de compression et qu'il est donc légitime de définir un bord à notre flot. Sur les figures 4.2 et 4.3, on constate qu'au contact le champ de vitesse obtenu présente clairement une vitesse tangentielle non nulle. Pour les conditions (SC) et (T) on trouve que cette dernière est proche de la solution hydrodynamique avec des conditions aux bords glissantes à toutes les distances. Ces conditions aux bords sont attendues pour la particule brownienne étant donné que celle-ci ne peut supporter des forces tangentielles (forces centrales uniquement). Étonnamment, on observe une vitesse normale relative apparente non nulle au contact dans le référentiel du laboratoire. Ce résultat semble impliquer que la condition de non-pénétrabilité de la particule n'est plus vérifiée comme on l'a vu sur la divergence du flot (figure 4.5). C'est la comparaison avec l'écoulement dans le référentiel de la particule qui nous donne la clef manquante. En effet, ici on observe une variation de la vitesse aux courtes distances par rapport à la particule marquée. L'écoulement suit, comme dans le référentiel du laboratoire, la solution hydrodynamique aux longues distances et atteint, au contact, une vitesse normale relative nulle assurant donc la condition de non pénétrabilité. La différence observée entre les deux référentiels provient des fluctuations de la vitesse de la particule marquée. Ces fluctuations sont corrélées avec la présence d'une particule au contact dans la situation hors équilibre idéalisée ici. Lors des collisions de la particule marquée avec les particules du bain, la vitesse de la particule marquée induite est plus petite que la vitesse moyenne dans le bain. On trouve donc que les solutions hydrodynamiques tiennent jusqu'à des distances très petites mais que les conditions aux bords du champ de vitesse sont affectées par la présence d'une particule au contact dans le référentiel du laboratoire. Dans le même esprit, Bocquet and Barrat [111] avaient trouvé, par investigation de flots près d'interfaces, que la description hydrodynamique apparaissait valide à des courtes distances mais avec une structure du flot qui diffère dans une petite région interfaciale affectant ainsi les conditions aux bords sur la surface plane avec l'apparition d'une longueur de glissement provenant de l'extrapolation du flot hydrodynamique à l'intérieur de l'interface solide. De même, dans notre étude, le rayon effectif hydrodynamique, calculé à partir de la relation de Stokes-Einstein pour le coefficient de diffusion, correspond au rayon pour lequel la vitesse normale relative provenant de la solution de Stokes atteint zéro c'est-à-dire là où la condition de non-pénétrabilité apparaît comme satisfaite. Sur les figures 4.2 et 4.3, on peut voir que l'extrapolation du champ de vitesse hydrodynamique satisfait cette condition à l'intérieur du volume exclu par la particule marquée, à une distance de presque la moitié par rapport au plus proche voisin i.e $r_{\text{eff}} = 0.46\sigma$ (SC) and $r_{\text{eff}} = 0.47\sigma$ (T).

4.4 Modèle analytique pour les conditions aux bords

Dans les situations discutées précédemment les particules étaient identiques. Mais lorsque l'on augmente la masse de la particule marquée M par rapport à la masse m des particules du bain, les fluctuations de la vitesse de la particule marquée sont atténuées. En se plaçant ainsi dans la limite Brownienne, on s'attend à retrouver une vitesse relative normale nulle au contact dans le référentiel du laboratoire. Sur la figure 4.7 est représenté le champ de vitesse aux conditions (SC) pour différents rapports de masse M/m allant de 1 à 10. On remarque que dans le référentiel

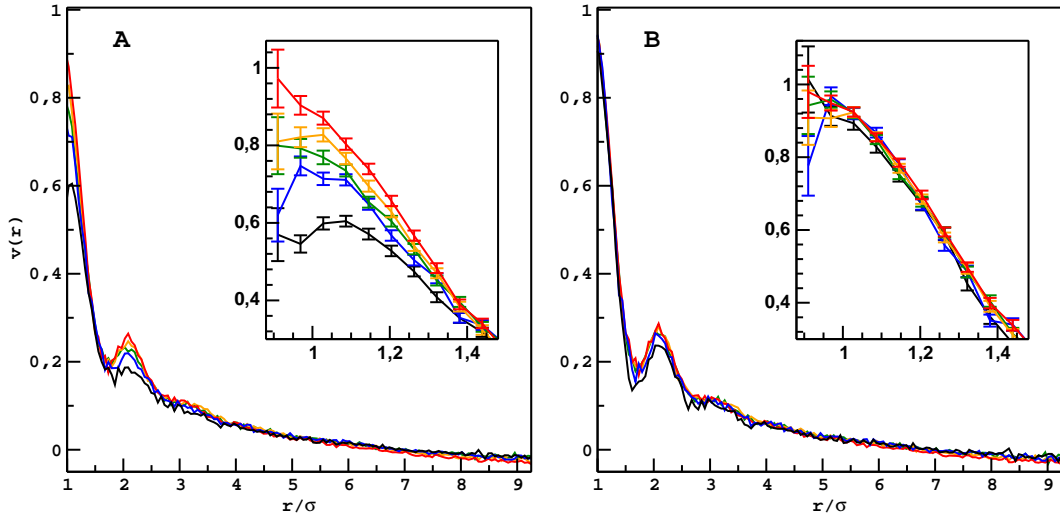


FIGURE 4.6 – Composante radiale du champ de vitesse pour différents ratio de masse M/m allant de 1 à 10 dans le référentiel du laboratoire (A) et dans le référentiel de la particule (B).

de la particule quelque soit le rapport de masse, au contact, la vitesse normale normalisée par la vitesse de la particule marquée vaut toujours 1. Dans le référentiel du laboratoire, plus le ratio de masse augmente plus la vitesse normale normalisée par la vitesse moyenne de la particule marquée tend vers 1. On a voulu trouver une expression analytique de cette dépendance en masse au contact dans le référentiel du laboratoire. Pour ce faire, on a considéré que la particule marquée subit des collisions binaires et que le déplacement $\lim_{T \rightarrow \infty} \Delta \mathbf{r}_1(T)$ peut-être exprimé simplement comme le déplacement d'une particule avec une vitesse initiale $\mathbf{v}_1(0^+)$ sujet à la friction γ où la vitesse $\mathbf{v}_1(0^+)$ est la vitesse de la particule marquée juste avant la collision avec une particule du bain de masse m et que les vitesses des particules du bain et de la particule marquée suivent une distribution de Boltzmann. Avec ces hypothèses on obtient une relation pour la vitesse relative normale au contact dans le référentiel du laboratoire comme une fonction des masses des particules

$$v_r^{\mathcal{L}}(r^* = 1) \simeq \frac{M}{m + M} \quad (4.41)$$

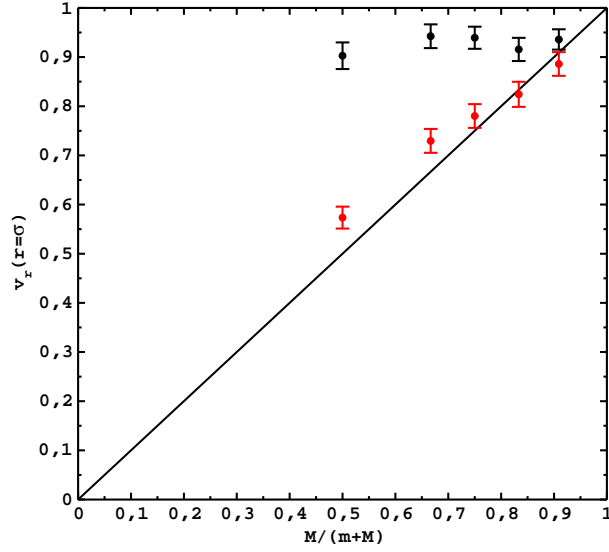


FIGURE 4.7 – Modèle analytique de la vitesse normale au contact (en trait plein) et les vitesses normales au contact obtenu par MD dans le référentiel de la laboratoire (point rouge) et dans le référentiel de la particule (point noir) reportées en fonction des masses $M/(m + M)$.

La démonstration est la suivante. On commence par réécrire l'expression de la vitesse normale où sont explicitées les relations de symétrie

$$v_r^{\mathcal{L}}(r) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i \neq 1} \langle (\Delta \mathbf{r}_1(T) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i1}) \times (\mathbf{v}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i1}) \delta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1| - r) \rangle}{D \sum_{i \neq 1} \langle \delta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1| - r) \rangle} \quad (4.42)$$

où l'on normalise par la densité du bain à la distance r de la particule marquée. C'est la probabilité conditionnelle du produit des projections du déplacement de la particule marquée avec la vitesse des particules du bain sachant que la vitesse de la particule est à la distance r de la particule marquée. On fait l'hypothèse que le système est dilué et qu'il y a au moins une particule au contact que l'on note 2. Sans perte de généralité on suppose que la particule 2 est située le long de l'axe z , i.e $\mathbf{r}_{12} = \sigma \hat{z}$. Les deux particules subissent des collisions isolées, c'est-à-dire sans influence de l'entourage. L'approximation suivante est que la trajectoire de la particule marquée après la collision est indépendante de la position de la particule 2 et peut-être décrite uniquement à l'aide du coefficient de friction du bain. Avec cette hypothèse, le déplacement de la particule marquée après la collision est

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \Delta \mathbf{r}_1(T) = \frac{\mathbf{v}_1(0^+)M}{\gamma} \quad (4.43)$$

et la vitesse au contact s'écrit

$$v_r^{\mathcal{L}}(r = \sigma) = M \frac{\langle v_1^z(0^+) v_2^z \rangle_{T_0}}{D\gamma} = M \frac{\langle v_1^z(0^+) v_2^z \rangle_{T_0}}{k_B T_0} \quad (4.44)$$

où la moyenne est réalisée sur la distribution de Boltzmann de la particule marquée 1 et de la particule du bain 2 à la température T_0 . La vitesse après la collision est simplement exprimée à l'aide de la mécanique classique

$$v_1^z(0^+) = \begin{cases} v_1^z, & \text{if } v_1^z < v_2^z \text{ (cas sans collision)} \\ \frac{2m}{M+m}v_2^z + \frac{M-m}{M+m}v_1^z, & \text{sinon.} \end{cases} \quad (4.45)$$

Le calcul nécessaire de l'intégrale Gaussienne donne

$$v_r^{\mathcal{L}}(r = \sigma) = \frac{M}{m+M}. \quad (4.46)$$

La vitesse normale relative au contact dans le référentiel du laboratoire en fonction du rapport de masse $M/(m+M)$ est présenté sur la figure 4.7 est en très bon accord avec la prédiction de notre modèle bien qu'il soit très grossier. Évidemment on retrouve que la vitesse normale relative au contact dans le référentiel de la particule ne dépend pas de $M/(m+M)$.

4.5 Interlude expérimental

Nous avons aussi étudié le flot microscopique autour d'une particule en utilisant des données expérimentales de suivi de particules d'un fluide granulaire. Les fluides granulaires présentent un intérêt fondamental dû à leur nature dissipative. Si l'on injecte de l'énergie à ce système, celle-ci est perdue par collisions inélastiques et par contacts frictionnels entre les particules. Ainsi pour étudier la dynamique d'un fluide granulaire, on injecte typiquement de l'énergie par vibration ou par cisaillement. Le lien entre l'énergie injectée et les forces de dissipation contraint le système à être fortement hors équilibre et par conséquent ne nous permet pas à priori de présumer un comportement similaire à un fluide classique à l'équilibre. Cependant il a été montré que la structure d'un fluide quasi-2D est similaire à celles trouvées pour des simulations de sphères dures à l'équilibre [112]. De plus, la valeur du déplacement carré moyen de ces particules présente un comportement diffusif à densité faible. On retrouve la présence d'un effet de cage lorsque le densité augmente. C'est-à-dire que chaque particule est temporairement piégée par ses voisins et se déplace brusquement par le mouvement coopératif des particules avoisinant. Il en résulte un mouvement hétérogène et un ralentissement de la dynamique. C'est aussi ce que l'on observe pour un fluide ordinaire [113].

Les expériences que nous avons analysées ont été réalisées par P. M. Reis [113, 114]. La figure 4.8 présente le schéma de l'appareil expérimental. On considère un ensemble de sphères en acier inoxydable de diamètre $d = 1.19$ mm confinées dans une cellule cylindrique dont le volume reste constant. Cette cellule est constituée de deux plaques en verre placées horizontalement séparée de $h = 19.05$ cm. Les deux

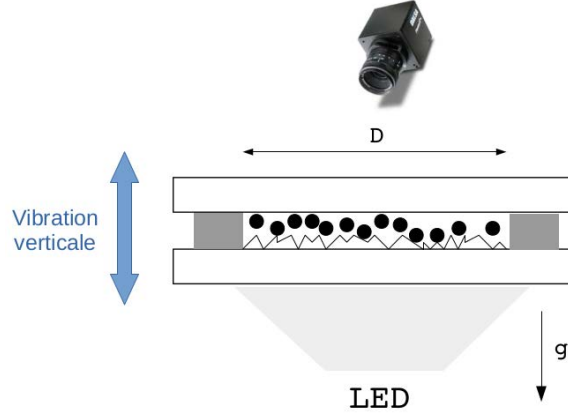


FIGURE 4.8 – Schéma du dispositif expérimental [114].

plaques sont reliées par un anneau en acier inoxydable dont le diamètre interne est de $D = 10.16$ cm. Contrairement au disque placé au dessus qui est parfaitement plat, le disque en dessous a été rendu rugueux permettant ainsi d'obtenir des trajectoires aléatoires dans la cellule par vibration verticale de l'appareil expérimental. Afin de s'assurer de la reproductibilité des conditions initiales, les billes sont placées initialement de manière hexagonale près des bords. Un état stationnaire est atteint après 12000 cycles de vibration. Les deux paramètres de *contrôle* de ce système sont : la hauteur h de la cellule et la compaction ϕ définie par

$$\phi = \frac{N\pi(d/2)^2}{\pi(D/2)^2} \quad (4.47)$$

où N est le nombre de sphères dans le cellule. Ce dispositif permet d'explorer correctement une gamme de fraction de remplissage allant de 0 à 0.8 ϕ en faisant varier le nombre de billes en acier. Dans notre cas $N = 750$ et $\phi = 0.5698$, ce qui correspond à un fluide assez dense. Les paramètres de *forçage* sont la fréquence f et l'amplitude A des oscillations sinusoïdales. En pratique, on utilise le paramètre d'accélération, sans dimension, défini par

$$\Gamma = \frac{A(2\pi f)^2}{g} \quad (4.48)$$

où g est l'accélération gravitationnelle. Dans notre étude la fréquence vaut $f = 50$ Hz et $\Gamma = 4$.

La dynamique du système quasi-2D est ensuite enregistrée par une caméra à grande vitesse qui permet d'obtenir 480 images par secondes. La couche granulaire est illuminée par en dessous à l'aide d'une matrice de diodes électroluminescentes. Les billes en acier obstruent la source de lumière : on obtient des cercles noirs sur un fond très clair permettant ainsi de suivre facilement la position des billes. Cependant la trajectoire de ces billes ne peut-être suivie que sur une fenêtre de 12.62×12.62 mm² (voir figure 4.9). Les vitesses ont ensuite été obtenues par la

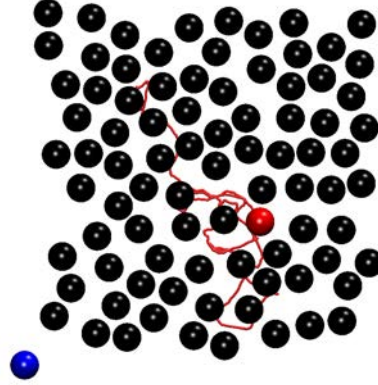


FIGURE 4.9 – Ensemble des billes observées initialement sur la fenêtre. Une trajectoire d’une bille choisie aléatoirement est représentée en rouge. Lorsqu’une bille sort de la fenêtre d’observation elle est placée en $(0, 0)$, ici en bleu.

méthode de différences finies en utilisant le schéma centré. Au total 8192 images ont été collectées ce qui correspond à un temps d’acquisition de 17.067 s.

En parallèle avec l’analyse de la trajectoire expérimentale, nous avons voulu aussi générer une trajectoire par simulation de dynamique moléculaire afin de reproduire les résultats expérimentaux. Pour modéliser l’expérience, nous avons supposé que l’interaction entre les billes peut-être décrite par un potentiel Lennard-Jones purement répulsif. Nous avons opté pour le potentiel Weeks-Chandler-Andersen (WCA) [115]

$$V_{\text{WCA}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \varepsilon & \forall r_{ij} \leq 2^{1/6}\sigma \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (4.49)$$

où le rayon de coupure du potentiel est pris comme étant le minimum du potentiel $2^{1/6}\sigma$ et la profondeur du puits ε est additionnée pour avoir un potentiel et une force nuls au rayon de coupure et au-delà. De plus, nous avons supposé que la dynamique peut-être reproduite par intégration de l’équation de Langevin (1.12) pour reproduire l’effet des vibrations

$$m\ddot{\mathbf{r}}(t) = -\nabla V_{\text{WCA}} - \gamma m\dot{\mathbf{r}}(t) + \sqrt{2k_B T \gamma m} \boldsymbol{\eta}(t) \quad (4.50)$$

où $\mathbf{r}(t)$ désigne la position des N particules, m la masse des particules, $\gamma > 0$ le coefficient de friction et $\boldsymbol{\eta}(t) = \dot{\mathbf{W}}(t)$ est le bruit blanc. En réécrivant l’équation (4.50) comme une équation stochastique différentielle

$$\begin{cases} d\mathbf{r}(t) = \mathbf{v}(t)dt \\ d\mathbf{v}(t) = [\mathbf{f}(\mathbf{r}(t)) - \gamma\mathbf{v}(t)]dt + \nu d\mathbf{W}(t) \end{cases} \quad (4.51)$$

avec $\nu = \sqrt{2k_B T \gamma m^{-1}}$ et $\mathbf{f}(\mathbf{r}) = -m^{-1} \nabla V_{\text{WCA}}(\mathbf{r})$, on peut facilement poser l'équation (4.50) comme un système d'équations intégrales :

$$\begin{cases} \mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \int_t^{t+\delta t} \mathbf{v}(s) ds \\ \mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \int_t^{t+\delta t} \mathbf{f}(\mathbf{r}(s)) ds \\ \quad - \gamma \int_t^{t+\delta t} \mathbf{v}(s) ds + \nu (\mathbf{W}(t + \delta t) - \mathbf{W}(t)) \end{cases} \quad (4.52)$$

L'algorithme proposé par Euler-Maruyama [116, 117], précis au premier ordre donne

$$\begin{cases} \mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n + \delta t \mathbf{v}_n \\ \mathbf{v}_{n+1} = \mathbf{v}_n + \delta t \mathbf{f}(\mathbf{r}_n) - \delta t \gamma \mathbf{v}_n + \sqrt{\delta t} \nu \boldsymbol{\xi}_n \end{cases} \quad (4.53)$$

avec $\mathbf{W}(t + \delta t) - \mathbf{W}(t) \stackrel{d}{=} \sqrt{\delta t} \boldsymbol{\xi}_n$ où $\stackrel{d}{=}$ désigne l'égalité dans le sens de la distribution. On a noté \mathbf{r}_n comme l'approximation numérique de $\mathbf{r}(n\delta t)$, \mathbf{v}_n celle de $\mathbf{v}(n\delta t)$ et $\boldsymbol{\xi}_n$ les variables Gaussienne indépendantes dont le moment d'ordre un est nul et décrit par la fonction delta à l'ordre deux. De nombreux intégrateurs, précis à des ordres supérieurs, existent mais notre choix c'est arrêté sur l'intégrateur du second ordre proposé par E. Vanden-Eijnden et G. Ciccotti [118]. Celui-ci présente l'avantage d'éviter le calcul de $\nabla \mathbf{f}(\mathbf{r}_n)$ et nécessite seulement l'évaluation, à chaque pas de temps, du champ de force. Il s'écrit :

$$\begin{cases} \mathbf{v}_{n+1/2} = \mathbf{v}_n + \frac{1}{2} \delta t \mathbf{f}(\mathbf{r}_n) - \frac{1}{2} \delta t \gamma \mathbf{v}_n + \frac{1}{2} \sqrt{\delta t} \nu \boldsymbol{\xi}_n \\ \quad - \frac{1}{8} \delta t^2 \gamma (\mathbf{f}(\mathbf{r}_n) - \gamma \mathbf{v}_n) - \frac{1}{4} \delta t^{3/2} \gamma \nu \left(\frac{1}{2} \boldsymbol{\xi}_n + \sqrt{\frac{1}{3}} \boldsymbol{\eta}_n \right) \\ \mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n + \delta t \mathbf{v}_{n+1/2} + \delta t^{3/2} \nu \frac{1}{2\sqrt{3}} \boldsymbol{\eta}_n \\ \mathbf{v}_{n+1} = \mathbf{v}_{n+1/2} + \frac{1}{2} \delta t \mathbf{f}(\mathbf{r}_{n+1}) - \frac{1}{2} \delta t \gamma \mathbf{v}_{n+1/2} + \frac{1}{2} \sqrt{\delta t} \nu \boldsymbol{\xi}_n \\ \quad - \frac{1}{8} \delta t^2 \gamma (\mathbf{f}(\mathbf{r}_{n+1}) - \gamma \mathbf{v}_{n+1/2}) - \frac{1}{4} \delta t^{3/2} \gamma \nu \left(\frac{1}{2} \boldsymbol{\xi}_n + \sqrt{\frac{1}{3}} \boldsymbol{\eta}_n \right) \end{cases} \quad (4.54)$$

Cet intégrateur est une généralisation de l'intégrateur BBK [119] et est quasi-symplectique étant donné que ça réduction pour $\gamma = \nu = 0$ conduit à l'algorithme de *Velocity Verlet* (2.16) qui lui est symplectique.

Contrairement aux simulations où l'on a utilisé des conditions aux bords périodiques ici l'observation se fait sur une fenêtre finie : des effets de conditions aux bords peuvent émerger. De plus il est impossible de suivre toutes les particules dans la région centrale : les billes sortent et/ou entrent de la fenêtre amenant à une information partielle de la trajectoire des billes. En pratique, pour s'affranchir de ces effets, on réalise une sélection dans une sous-région de la fenêtre d'observation en dénombrant

les particules présentes. Un calcul analogue a été réalisé en considérant des conditions aux bords absorbantes [120] ce qui permet de prendre en compte la taille finie de la fenêtre d'observation. Dans les deux cas, les résultats d'analyse sont similaires. Les différents paramètres ont été choisis afin de reproduire la fonction de distribution radiale, le déplacement carré moyen et la distribution des vitesses des billes. Les paramètres optimaux trouvés sont $\sigma = 1.19 \text{ mm}$ et $\varepsilon/m = 1671 \text{ m}^2.\text{s}^{-2}$ pour le potentiel WCA. La longueur de boîte ainsi obtenue est $L = 117.404 \text{ mm}$ pour une compaction de $\phi = 0.5698$ et le coefficient de friction ajusté vaut $\gamma/m = 233.28 \text{ s}^{-1}$ pour la dynamique de Langevin. 10 trajectoires de 1000 pas ont été générées correspondant à un temps d'acquisition réel de 20.833 s. La mesure du champ de vitesse est réalisée à 0.1042 s où la particule marquée a atteint une vitesse de 3.374 mm.s^{-1} . Les comparaisons entre expérience (en noir) et simulation (en rouge) sont données sur les figures 4.11 et 4.12. On peut voir que la structure et la dynamique est très bien reproduite. On remarque que la fonction de distribution des vitesses 4.10 est proche d'une distribution gaussienne. Ceci, ainsi que le reste des comparaisons, avec les simulations, montrent que la vibration couplée à un fond rugueux induit une distribution proche de la distribution canonique.

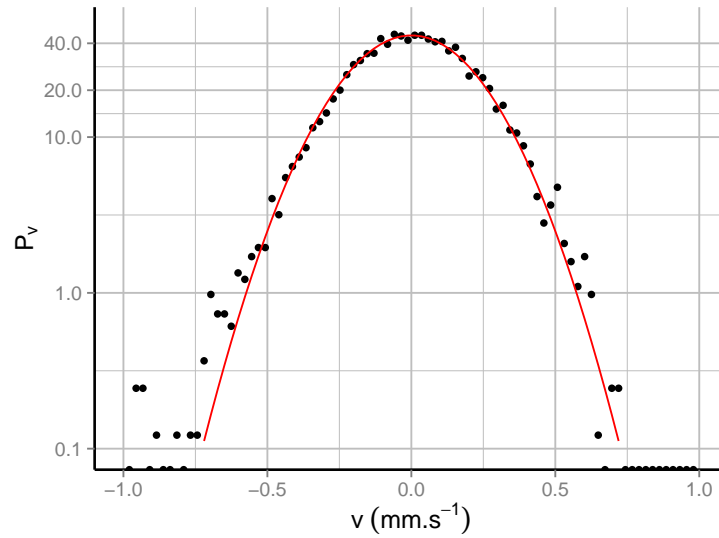


FIGURE 4.10 – Fonction de distribution des vitesses. En noir à partir de la trajectoire expérimentale et en rouge à partir de la trajectoire de MD.

Nous pouvons maintenant calculer avec assurance la réponse du champ de vitesse longitudinal à la diffusion d'une bille de taille macroscopique à partir de la trajectoire de dynamique moléculaire et la comparer au résultat obtenu à partir de la trajectoire expérimentale. La figure 4.13 présente le résultat obtenu à partir de la trajectoire expérimentale (en noir) et à partir de la trajectoire générée par dynamique moléculaire (en rouge). On a un excellent accord : la réponse obtenue par MD est comprise dans le bruit expérimentale qui devient grand aux longues

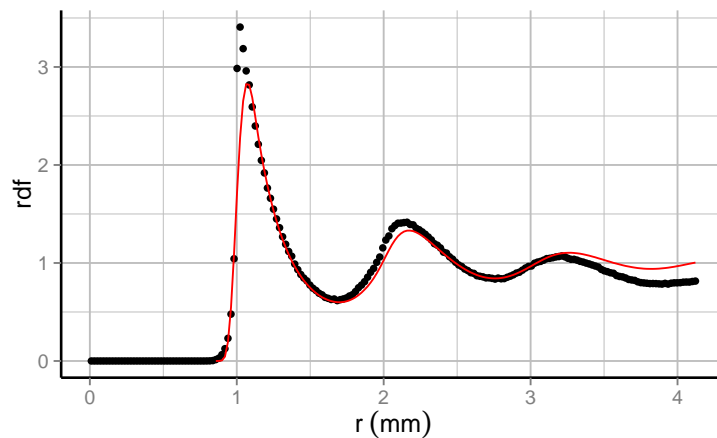


FIGURE 4.11 – Fonction de distribution radiale. En noir à partir de la trajectoire expérimentale et en rouge à partir de la trajectoire de MD.

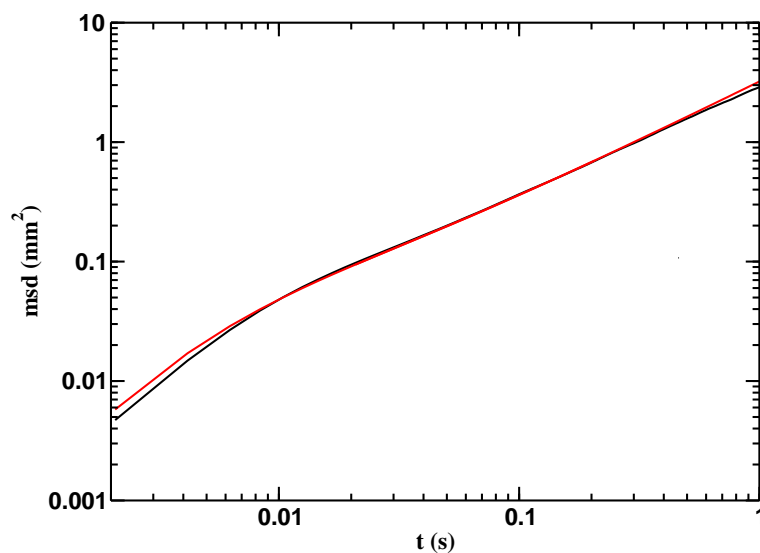


FIGURE 4.12 – Déplacement carré moyen. En noir à partir de la trajectoire expérimentale et en rouge à partir de la trajectoire de MD.

distances et on reproduit la structure oscillatoire complexe à courte distance. On observe de nouveau une différence selon le référentiel d'observation pour la vitesse relative normale au contact. Alors que dans le référentiel de la particule on observe une vitesse relative normale au contact nulle, dans le référentiel du laboratoire on a une vitesse relative normale au contact apparente non nulle.

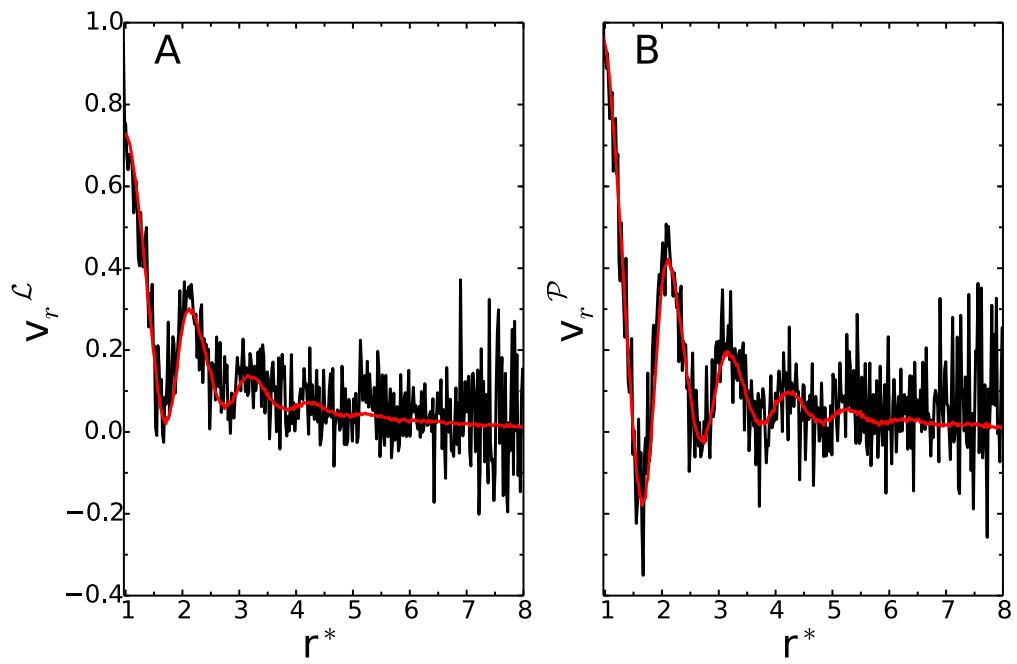


FIGURE 4.13 – Champ de vitesse radial, à droite dans le référentiel de la particule et à gauche dans le référentiel du laboratoire. En noir à partir de la trajectoire expérimentale et en rouge à partir de la trajectoire de MD.

4.6 Conclusion

En conclusion le champ de vitesse microscopique induit autour d'une particule diffusive révèle le rôle fondamental des fluctuations de la particule marquée. L'évaluation du champ de vitesse induit dans le bain, dû au mouvement de la particule marquée, montre que l'image hydrodynamique est valide à des distances extrêmement petites, de l'ordre de deux ou trois rayons atomiques de la particule marquée, cependant la viscosité du bain doit être normalisée par le coefficient de diffusion de la particule marquée. Aux courtes distances la structure complexe de l'écoulement est observée reflétant la structure atomique du fluide. On trouve une vitesse relative normale non-nulle dans le référentiel du laboratoire qui semble être en contradiction avec la condition de non-pénétrabilité mais en accord avec la distribution de Boltzmann qui nous assure qu'il n'y a pas de corrélation immédiate entre les vitesses des différentes particules. Ce résultat appelle à une nouvelle réinterprétation du concept de rayon hydrodynamique appliqué aux ions en solution. On s'attend à ce que l'évaluation de noyaux non-locaux décrivant le couplage entre le mouvement de d'ions et d'autres observables nous donne accès notamment au retard dans la polarisation [121].

Couplage rotation-translation

Sommaire

| | |
|---------------------------------------|------------|
| 5.1 Fonctions de corrélations | 106 |
| 5.2 Eau | 109 |
| 5.3 Effet Magnus moléculaire ? | 114 |
| 5.4 Conclusion | 115 |

Dans le chapitre précédent, nous avons utilisé les résultats de la théorie de la réponse linéaire où une force infinitésimale qui varie très lentement, selon une direction, a été appliquée sur la particule marquée pour observer la corrélation entre le déplacement global de la particule et le champ de vitesse autour de celle-ci. On veut maintenant étendre notre étude et ne pas se restreindre à la diffusion translationnelle mais prendre aussi en compte les effets de rotation. Pour cela, on peut retourner l'argument précédent et supposer qu'une impulsion, donnant une vitesse initiale, est transmise à la particule et l'on observe le déplacement global de celle-ci. Pour étudier l'effet conjoint de la translation et de la rotation, on va induire, par une impulsion et un couple, une vitesse et un moment cinétique initial à la particule marquée. Nous allons réaliser notre étude sur deux systèmes présentés au paragraphe 2.2.3, c'est-à-dire un fluide composé de molécules CCl_4 et CCl_3F . Il y a pour ce dernier système un couplage très fort entre le mouvement de translation et de rotation. Par curiosité nous avons aussi étudié l'eau dont le système a été présenté au paragraphe 2.2.2.

5.1 Fonctions de corrélations

Au chapitre 4, nous avons pu calculer des fonctions de corrélation grâce à l'introduction du déplacement, entre les temps 0 et t , de la particule $\Delta \mathbf{r}_1(t) = \mathbf{r}_1(t) - \mathbf{r}_1(0)$, qui auraient été nulles sinon. Ce déplacement nous permet de caractériser le mécanisme de la diffusion car il peut être vu comme un analogue au committeur. Dans le cas du phénomène de la diffusion nous ne pouvons pas définir le committeur par la manière habituelle car nous ne regardons pas un phénomène se réalisant entre un état initial A (source) et un état final B (puits). Dans ce problème comme par exemple l'étude d'une réaction chimique à partir de la définition de l'état A et B, on peut utiliser le principe de moindre action pour déterminer les équations différentielles qui dans ce cas sont les équations de Lagrange. Cependant si l'on revient sur le formalisme de Mori-Zwanzig, où l'on a une dynamique particulière car suivant une dynamique projetée, on peut se demander quelles sont les fonctions propres avec une valeur propre nulle. On peut partir de l'hypothèse que $\mathcal{Q}i\mathcal{L}\mathbf{f} = 0$ où l'analogue dans l'exemple cité précédemment \mathbf{f} serait une fonction caractéristique. En effet cela signifie que l'on cherche un état stationnaire de $\mathcal{Q}i\mathcal{L}$ qui, d'après (3.12) par exemple, représente une propagation selon la dynamique Lagrangienne plus un terme de source, proportionnel à \mathbf{P}_0 . Or on sait que $\mathcal{Q}\mathbf{v} = 0$. On peut émettre

une condition nécessaire raisonnable dans le cas d'une dynamique de type Langevin qui est que $\mathbf{f} = (\mathcal{L})^{-1}\mathbf{v}$. Or $(\mathcal{L})^{-1}\mathbf{v} = \int_0^{+\infty} \exp(-\mathcal{L}t)\mathbf{v}dt = \int_0^{+\infty} \mathbf{v}(t)dt = \Delta\mathbf{r}$. Ainsi le déplacement introduit est une fonction propre de \mathcal{QL} . Sachant cela on peut construire des fonctions de corrélation entre notre committeur $\Delta\mathbf{r}_1$ et une observable d'intérêt. La fonction de corrélation en fonction du temps

$$D_1 = \lim_{t \rightarrow +\infty} \langle \Delta\mathbf{r}_{1,\text{CM}}(T) \cdot \mathbf{v}_{1,\text{CM}}(0) \rangle \quad (5.1)$$

où CM désigne le centre de masse de la molécule étudiée, n'est rien d'autre que le coefficient de diffusion du centre de masse de la molécule marquée. Si maintenant, on définit la fonction de corrélation

$$C_v(t) = \sum_{i \neq 1} \langle \Delta\mathbf{r}_{1,\text{CM}}(t) \cdot \mathbf{v}_{i,\text{CM}}(0) \rangle \quad (5.2)$$

où la somme est effectuée sur toutes les molécules du système, cette quantité peut être vue comme un coefficient de diffusion mutuel de translation.

Le moment cinétique \mathbf{L} joue un rôle analogue à la quantité de mouvement $m\mathbf{v}$ dans le cas de la rotation. Ainsi une autre fonction de corrélation non nulle pour un fluide isotrope en fonction du temps que l'on peut calculer est

$$C_w(t) = \langle \Delta\mathbf{r}_{1,\text{CM}}(t) \cdot (\mathbf{L}_1 \wedge \mathbf{v}_{1,\text{CM}})(0) \rangle \quad (5.3)$$

où \wedge représente le produit vectoriel et le moment cinétique est défini par

$$\mathbf{L} = \sum_{j \in \text{mol}} m_j (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_{\text{CM}}) \wedge (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\text{CM}}) \quad (5.4)$$

où la somme est effectuée sur tous les atomes de la molécule.

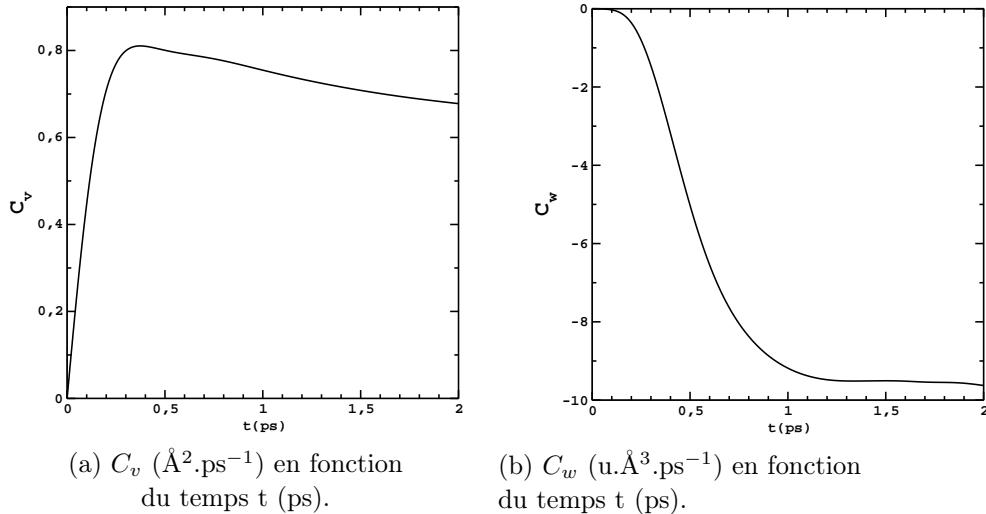


FIGURE 5.1 – Fonctions de corrélation pour le fluide CCl_4 .

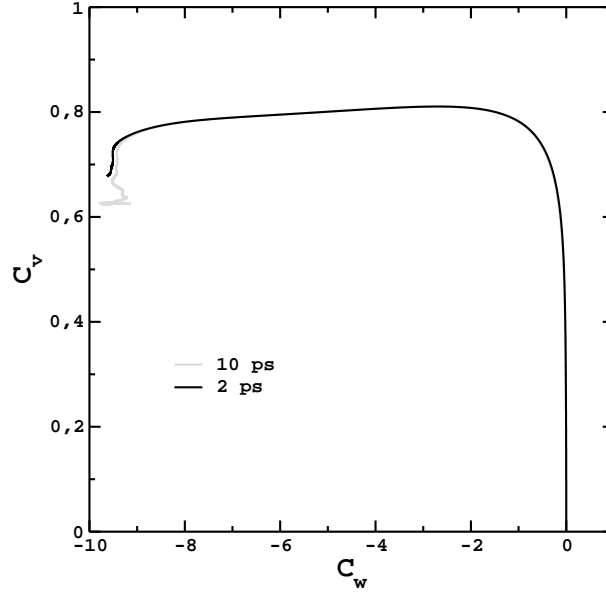


FIGURE 5.2 – C_v ($\text{\AA}^2.\text{ps}^{-1}$) en fonction de C_w ($\text{u.}\text{\AA}^3.\text{ps}^{-1}$) où le temps est le paramètre pour le fluide CCl_4 .

Sur la figure 5.1 sont présentés les fonctions C_v et C_w en fonction du temps pour un fluide composé de molécules CCl_4 . Ces deux fonctions de corrélation convergent vers un plateau, C_v vers 6 ps et C_w vers 1.5 ps. Alors qu'un couplage du champ de vitesse est attendu avec le déplacement de la particule on observe aussi un couplage non négligeable avec le mouvement de rotation. Pour extraire la trajectoire de la particule, on représente C_v en fonction de C_w où le temps devient un paramètre, sur la figure 5.2 on observe qu'en moyenne les molécules CCl_4 tournent dans un sens privilégié lors du déplacement de la particule pour atteindre un point de l'espace et diffuser par la suite. Dans le cas du fluide CCl_3F , on obtient des résultats analogues mais avec des amplitudes plus grandes comme on peut le voir sur les figures 5.3a et 5.3b. Les fonctions de corrélation C_v et C_w atteignent un plateau vers 4 ps et C_w vers 2.5 ps. On observe sur la figure 5.4a que le couplage se fait plus longtemps dans le temps et que la particule atteint un point de l'espace avant de se remettre à diffuser. Les figures 5.1 et 5.2 représentent la trajectoire moyenne pour un ensemble de particules placées à l'origine et auxquelles on a transmis une vitesse et un moment cinétique initial. On voit que le couplage entre la translation et la rotation conduit à une trajectoire courbe. La moyenne $\langle \Delta \mathbf{r}_1 \otimes \mathbf{L}_1 \rangle$ est nulle par symétrie, un moment cinétique initial seul n'induit pas de déplacement global. Pour les deux systèmes, on observe aux temps courts un comportement quasi linéaire pour la fonction C_v avant d'atteindre un plateau alors que la fonction C_w présente un inflexion à 0.2 ps et 0.3 ps respectivement pour les fluides CCl_4 et CCl_3F avant de suivre un comportement plus linéaire puis de ralentir. Ces temps ainsi extraits nous sont utiles pour observer le couplage entre la translation et la rotation autour de notre particule marquée.

Au lieu de considérer le déplacement de la particule, on réalise la corrélation avec une direction privilégiée qui dans le cas du fluide CCl_3F est le vecteur $\mathbf{b}_1 = \mathbf{r}_\text{F} - \mathbf{r}_\text{C}$, on a

$$G_v(t) = \langle (\mathbf{b}_1(t) - \mathbf{b}_1(0)) \cdot \mathbf{v}_{1,\text{CM}}(0) \rangle \quad (5.5)$$

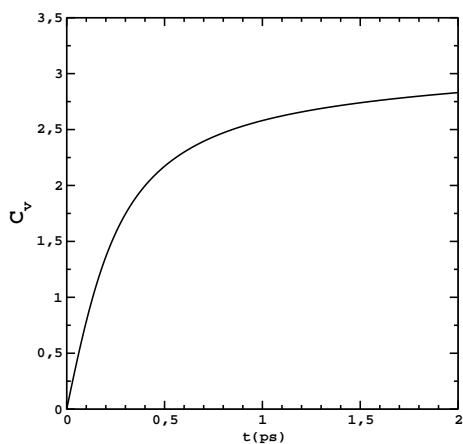
et

$$G_w(t) = \langle (\mathbf{b}_1(t) - \mathbf{b}_1(0)) \cdot (\mathbf{L}_1 \wedge \mathbf{v}_{1,\text{CM}})(0) \rangle \quad (5.6)$$

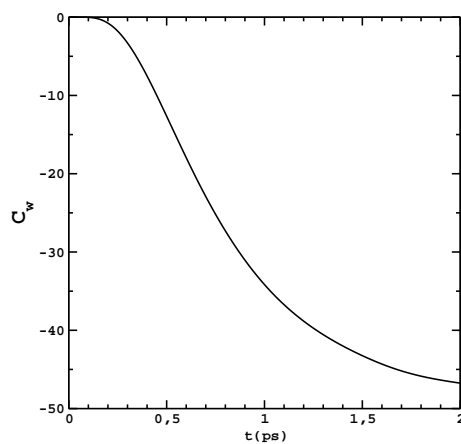
Ces fonctions sont représentées respectivement sur les figures 5.3c et 5.3d. Alors que la première fonction de corrélation sur la figure 5.4a nous donne une interprétation compréhensible : initialement notre système est isotrope il n'y pas pas de direction privilégiée mais lorsque la molécule CCl_3F diffuse les atomes de chlore se positionnent globalement selon l'axe \mathbf{b} à l'arrière de notre atome de carbone pour revenir à une situation isotrope (voir schéma 5.5), la seconde fonction de corrélation représentée sur la figure 5.4b nous donne un signal difficile à interpréter physiquement.

5.2 Eau

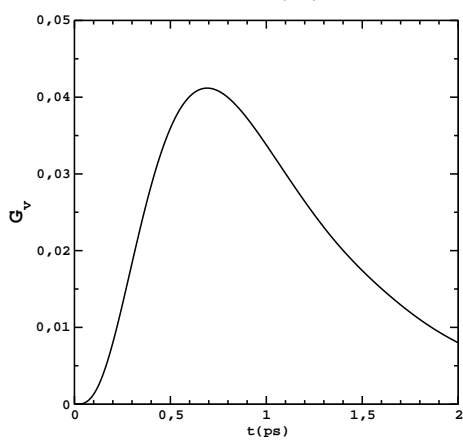
Enfin, pour l'eau TIP4P, on peut de même calculer les quatre fonctions de corrélation présentées précédemment. Cette fois-ci le vecteur \mathbf{b} est dirigé selon la bissectrice de la molécule d'eau. On voit que le couplage entre la translation et la rotation conduit à une trajectoire courbe beaucoup plus complexe comme on peut le voir sur la figure 5.7a. Par contre, on peut voir que cette fois-ci la molécule tourne dans le sens inverse par rapport à CCl_4 et CCl_3F sur la figure 5.6b. On peut faire la même interprétation pour l'eau que pour le cas où l'on a considéré le fluide composé de molécules CCl_3F pour la fonction de corrélation $G_v(t)$ représentée sur la figure 5.6c, sauf que les atomes d'hydrogène de l'eau se placent dans le sens inverse c'est-à-dire à l'arrière de l'oxygène avant de revenir à une situation plus isotrope en moyenne 5.8. Enfin si l'on regarde la corrélation selon la bissectrice de la translation et la rotation on observe un mouvement plus complexe avec des rotations respectivement dans un sens puis dans l'autre avant d'atteindre un point de l'espace et diffuser par la suite. On serait tenter de relier ce temps au temps caractéristique de la formation des liaisons d'hydrogène. Le choix de l'observable $\mathbf{b}_1(t) - \mathbf{b}_1(0)$ n'est pas unique pour tenter de comprendre le couplage translation-rotation. On voit en particulier que $\mathbf{b}_1(t) - \mathbf{b}_1(0)$ ne suit pas la même dynamique que $\Delta\mathbf{r}(t)$ et donc d'autres observables sont nécessaires pour exprimer $\Delta\mathbf{r}(t)$.



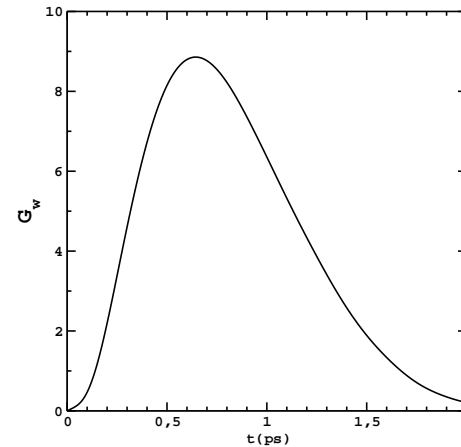
(a) C_v ($\text{\AA}^2 \cdot \text{ps}^{-1}$) en fonction du temps t (ps).



(b) C_w ($\text{u} \cdot \text{\AA}^3 \cdot \text{ps}^{-1}$) en fonction du temps t (ps).



(c) G_v ($\text{\AA}^2 \cdot \text{ps}^{-1}$) en fonction du temps t (ps).



(d) G_w ($\text{u} \cdot \text{\AA}^3 \cdot \text{ps}^{-1}$) en fonction du temps t (ps).

FIGURE 5.3 – Fonctions de corrélation pour le fluide composé de molécules CCl_3F .

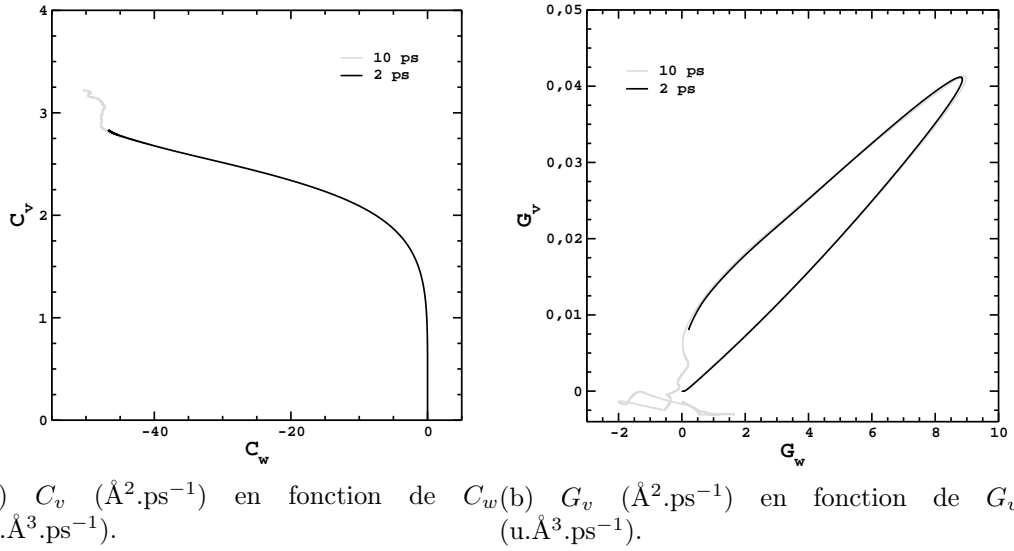


FIGURE 5.4 – Fonctions de corrélation où le temps est le paramètre pour le fluide composé de molécules CCl_3F .

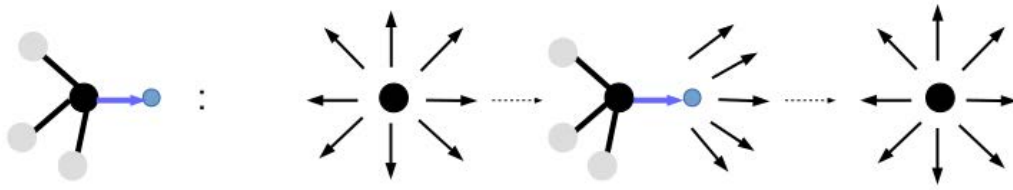
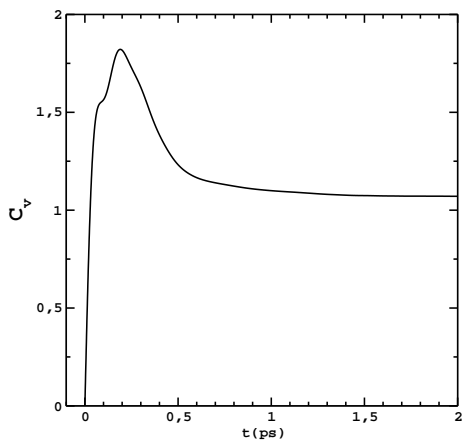
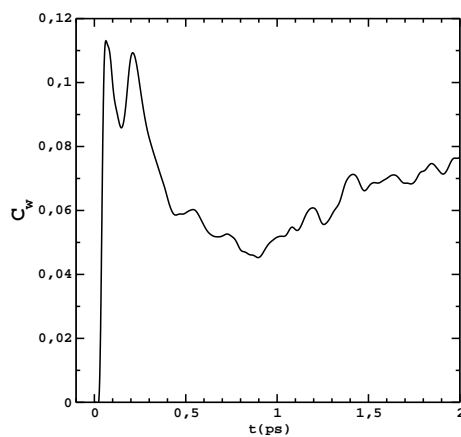


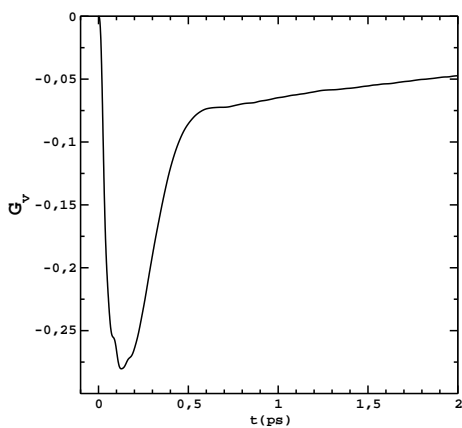
FIGURE 5.5 – Schéma interprétatif de l'évolution de la fonction de corrélation 5.3c pour le fluide CCl_3F . La molécule CCl_3F se déplace vers la droite, la flèche bleue représente le vecteur \mathbf{b} . Les flèches noires représentent différentes orientations du vecteur \mathbf{b} . Au temps $t = 0$, toutes les orientations sont équiprobables, de même qu'aux temps longs. Au temps intermédiaires, les orientations dans le sens du déplacement sont favorisées.



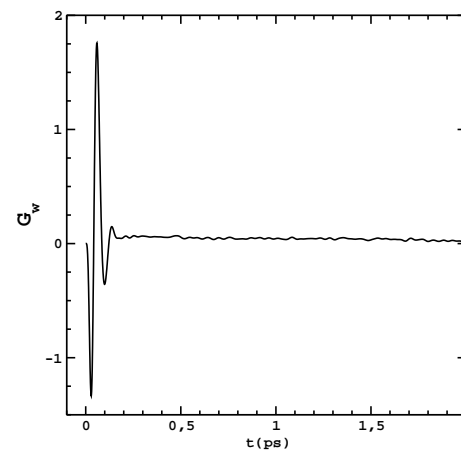
(a) C_v ($\text{\AA}^2.\text{ps}^{-1}$) en fonction du temps t (ps).



(b) C_w ($\text{u.}\text{\AA}^3.\text{ps}^{-1}$) en fonction du temps t (ps).



(c) G_v ($\text{\AA}^2.\text{ps}^{-1}$) en fonction du temps t (ps).



(d) G_w ($\text{u.}\text{\AA}^3.\text{ps}^{-1}$) en fonction du temps t (ps).

FIGURE 5.6 – Fonction de corrélation pour l'eau.

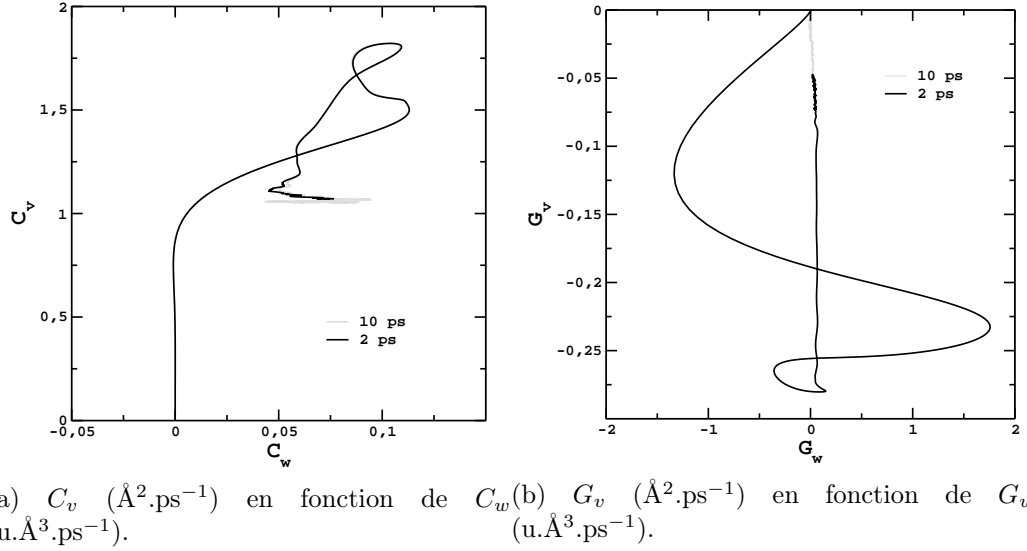


FIGURE 5.7 – Fonctions de corrélation où le temps est le paramètre pour l'eau.

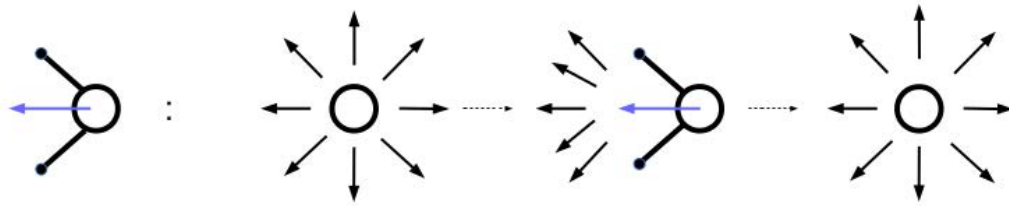


FIGURE 5.8 – Schéma interprétatif de l'évolution de la fonction de corrélation 5.6c pour l'eau. La molécule d'eau se déplace vers la droite, la flèche bleue représente le vecteur \mathbf{b} . Les flèches noires représentent différentes orientations du vecteur \mathbf{b} . Au temps $t = 0$, toutes les orientations sont équiprobables, de même qu'aux temps longs. Au temps intermédiaires, les orientations dans le sens du déplacement sont favorisées.

5.3 Effet Magnus moléculaire ?

On se propose alors d'étudier la réponse locale de la densité au couplage entre le mouvement de translation et de rotation. De manière analogue à l'expression (4.33) présentée au chapitre 4, on écrit

$$\gamma_w(r) = \lim_{T \rightarrow \infty} \sum_{i \neq 1} \langle ((\mathbf{L}_1 \wedge \Delta \mathbf{r}_1(T)) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i1}) \times \delta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1| - r) \rangle \quad (5.7)$$

La réponse obtenue sur la figure 5.9 est obtenue à 10 ps. On rappelle que l'on a obtenu au chapitre précédent dans le cas d'un mouvement de translation uniquement une accumulation devant la particule et une déplétion à l'arrière de la particule. Ici l'interprétation de cette carte est différente. Pour reconstruire la carte de densité, il suffit de calculer $\gamma_w(r) \cos \theta$ sur la boîte de simulation. Pour comprendre cette carte de densité, on peut imaginer une situation initiale où la densité est plus forte dans la zone rouge, et un moment cinétique initial qui vient vers nous. Le déplacement moyen des particules vérifiant cette condition sera vers la gauche comme si la particule roulait sur la couche de solvation plus dense instantanément. Cependant si l'on veut interpréter ce phénomène comme un réel effet Magnus moléculaire on doit calculer le couplage de manière locale sur le champ de vitesse. Si c'est le cas on devrait obtenir une dissymétrie dans les lignes de courant qui peut-être obtenue au temps caractérisé précédemment, de l'ordre de 0.2 ps. Cela nous permettrait de comprendre l'origine de la trajectoire courbe observée.

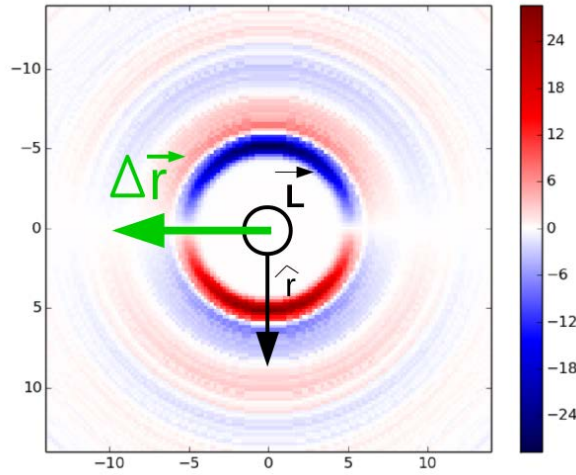


FIGURE 5.9 – Carte de densité reconstruite à partir de (5.7) à 10 ps pour le fluide composé de molécules de CCl_3F . La molécule est placée en 0 et les distances sont en Å.

5.4 Conclusion

Nous avons réalisé l'étude du couplage entre les mouvements de translation et de rotation pour des systèmes où le couplage entre le mouvement de translation et de rotation ne peut être négligé. Nous avons montré qu'une particule qui possède initialement une vitesse et un moment d'inertie a une trajectoire courbe. Nous avons pu extraire des temps caractéristiques pour les systèmes étudiés tels que les liquides composés de molécules CCl_4 et CCl_3F mais aussi quelques interprétations notamment sur l'effet du couplage de la translation et de la rotation sur la densité observée de manière locale. Cette étude n'est qu'une prémisse mais nous encourage à continuer dans cette voie. Comme attendu pour l'eau, l'interprétation est beaucoup plus ardue et nécessite la construction de fonction de corrélation plus spécifiques. Cependant, il y a encore un lien manquant avec les observables expérimentales comme la diffusion de neutrons inélastiques [122].

Ions aqueux et eau

De la première lecture nous ne pouvons rien conclure. Qu'est-ce donc qu'une bonne expérience ? C'est celle qui nous permet de prévoir, c'est-à-dire celle qui nous permet de généraliser. Car sans généralisation, la prévision est impossible. Les circonstances où l'on a opéré ne se reproduiront jamais toutes à la fois. Le fait observé ne recommencera donc jamais ; la seule chose que l'on puisse affirmer, c'est que dans des circonstances analogues, un fait analogue se produira. Pour prévoir il faut donc au moins invoquer l'analogie, c'est-à-dire généraliser.

Henri Poincaré, La science et l'hypothèse.

Sommaire

| | | |
|------------|------------------------------|------------|
| 6.1 | Eau | 118 |
| 6.2 | Ions aqueux | 126 |
| 6.3 | Conclusion | 139 |

Au chapitre 4, nous avons présenté le flot obtenu autour d'une particule marquée pour des fluides simples. A l'aide des outils d'analyse que nous avons développé nous allons maintenant nous tourner vers un fluide plus complexe mais incontournable : l'eau. Une fois de plus, le flot est extrait à partir de simulations de dynamique moléculaire. Ces simulations, présentées dans le paragraphe 2.2.2, sont réalisées à différentes températures, en abaissant progressivement la température de l'eau jusqu'à obtenir de l'eau surfondue c'est-à-dire à une température plus basse que son point triple qui se situe à 273.15 K. Pour ce faire nous avons utilisé un modèle d'eau adapté à cette étude : le modèle d'eau TIP4P/2005. Un autre cas important est celui des solutions aqueuses d'ions. C'est dans ce cas que la notion de rayon hydrodynamique est apparue comme problématique. S'agissant de systèmes chargés l'interaction charge-dipôle et charge-charge conduit à des propriétés de transport, conductivité, très dépendantes de la concentration, comme cela est décrit par les théories de Debye et Onsager.

6.1 Eau

Dans le cas de l'eau liquide TIP4P/2005, les positions et les vitesses considérées correspondent au centre de masse de la molécule d'eau. Sur la figure 6.1 sont représentées les fonctions de distribution radiales pour le centre de masse. On observe un premier pic à 2.8 Å correspondant à la première sphère de solvation puis un premier minimum à 3.4 Å correspondant à la probabilité la plus faible de trouver le centre de masse de la molécule d'eau entre la première et la seconde sphère de solvation. Enfin des oscillations jusqu'à atteindre la valeur asymptotique de 1. Comme nous avons mentionné au paragraphe 2.3.1, on obtient bien une augmentation de l'amplitude des minima et des extrema lorsque la température diminue. Comme énoncé précédemment nous allons utiliser les mêmes outils d'analyse que dans le chapitre 4, en particulier les fonctions de réponse de la densité de courant locale avec sa composante radiale (Eq. 4.37) et tangentielle (Eq. 4.38) à partir desquelles on peut obtenir la vitesse locale. Les flots sont représentés respectivement sur les figures 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7 et 6.8 respectivement aux températures $T=300$ K, 298 K, 290 K, 280 K, 270 K, 260 K et 250 K et ont été calculées à 30 ps et la distance a été normalisée par la distance 2.65 Å correspondant à la distance de moindre approche. Sur chacune de ces figures, on représente à droite (B) le flot dans le référentiel de la particule, translaté de 1 pour la composante radiale et de -1 pour la composante tangentielle, pour une meilleure comparaison avec les vitesses dans

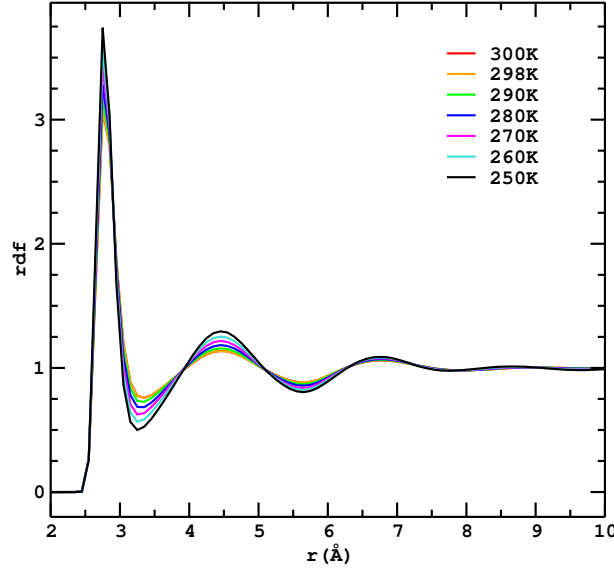


FIGURE 6.1 – Fonctions de distribution radiales pour le centre de masse de la molécules d'eau TIP4P/2005 aux différentes températures.

le référentiel du laboratoire et à gauche (A) le flot dans le référentiel du laboratoire. Les composantes radiales (trait continu noir) et tangentielles (trait continu rouge) obtenues par simulation sont comparées aux solutions hydrodynamiques (respectivement en trait discontinu) où l'on a pris en compte les effets de taille finie de notre boîte de simulation. On retrouve la solution de Stokes dès trois rayons particuliers avec des conditions glissantes à toutes les températures sauf pour $T=260$ K. On obtient les mêmes caractéristiques pour les composantes de la vitesse radiale et tangentielle avec une vitesse relative normale au contact non-nulle dans le référentiel du laboratoire alors que la condition de non-pénétrabilité est assurée dans le référentiel de la particule. Cependant on observe une perte de la structure du champ de vitesse locale aux courtes distances dans le référentiel du laboratoire, ce qui peut paraître surprenant au premier abord étant donné la présence de liaisons hydrogènes. Cette déstructuration peut provenir du fait que la liaison hydrogène a un temps de vie court, de l'ordre de 1.5 ps. Par contre on trouve une structuration du flot d'autant plus marquée dans le référentiel de la particule de plus en plus grande lorsque la température diminue. A 260 K, lorsque l'eau est surfondue, on ne retrouve plus la solution hydrodynamique aux longues distances 6.7. Ce résultat est très discutable étant donné que l'on ne semble pas atteindre la solution stationnaire, contrairement aux autres températures. Le flot diverge comme on peut le voir sur la figure 6.9. Bien que les propriétés statiques et dynamiques semblent correctes, il serait préférable de générer une nouvelle trajectoire de dynamique moléculaire avant de tirer toute conclusion.

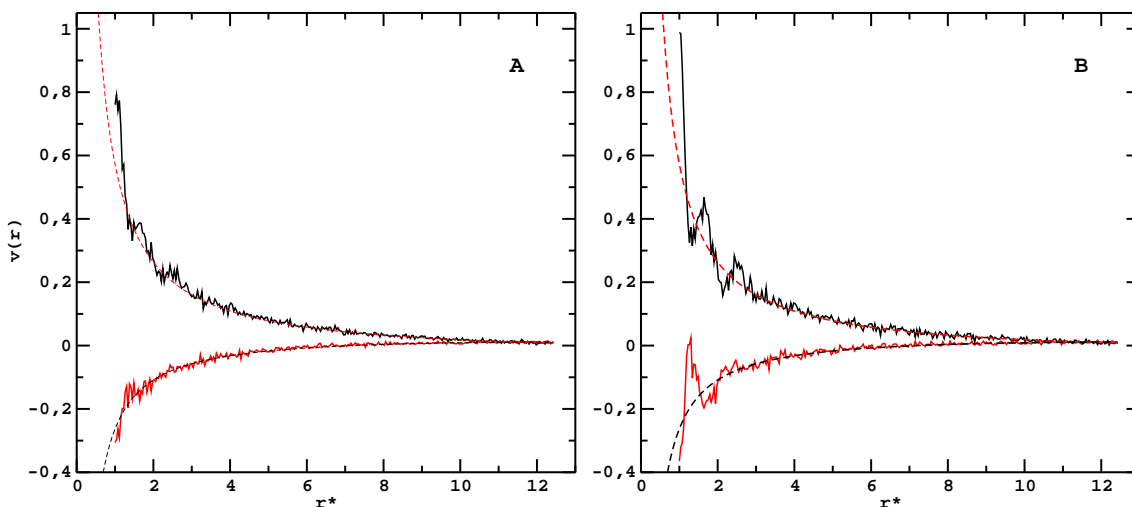


FIGURE 6.2 – Composantes radiale (trait continu noir) et tangentielle (trait continu rouge) du champ de vitesse dans le référentiel du laboratoire (A) et de la particule (B) obtenues par extraction de la Dynamique Moléculaire pour le fluide TIP4P/2005 à 300 K à 30 ps. Les mêmes composantes obtenues par résolution des équations hydrodynamiques de Stokes pour le fluide incompressible avec des conditions aux bords glissantes sont représentées en traits discontinus.

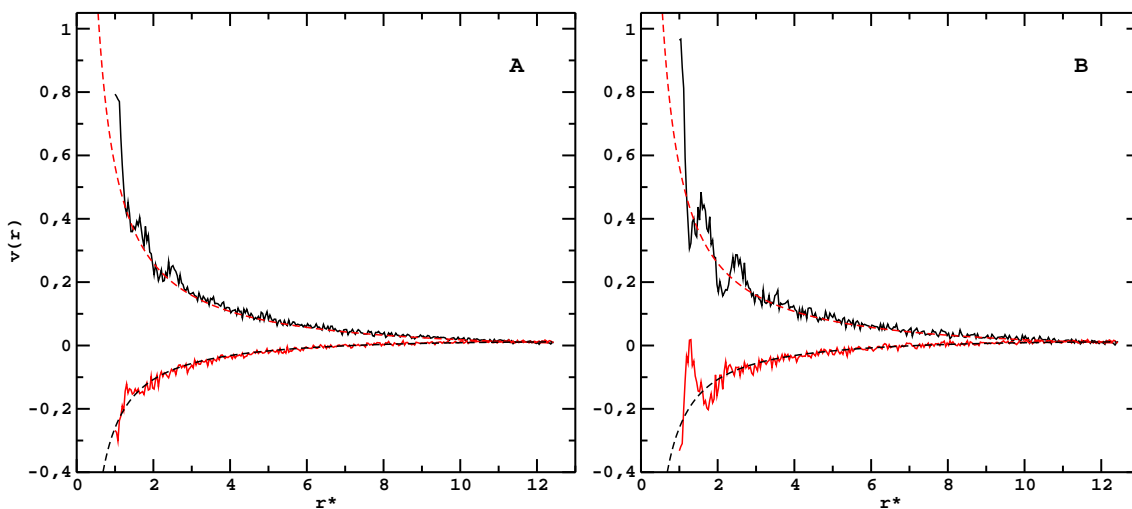


FIGURE 6.3 – Composantes radiale (trait continu noir) et tangentielle (trait continu rouge) du champ de vitesse dans le référentiel du laboratoire (A) et de la particule (B) obtenues par extraction de la Dynamique Moléculaire pour le fluide TIP4P/2005 à 298 K à 30 ps. Les mêmes composantes obtenues par résolution des équations hydrodynamiques de Stokes pour le fluide incompressible avec des conditions aux bords glissantes sont représentées en traits discontinus.

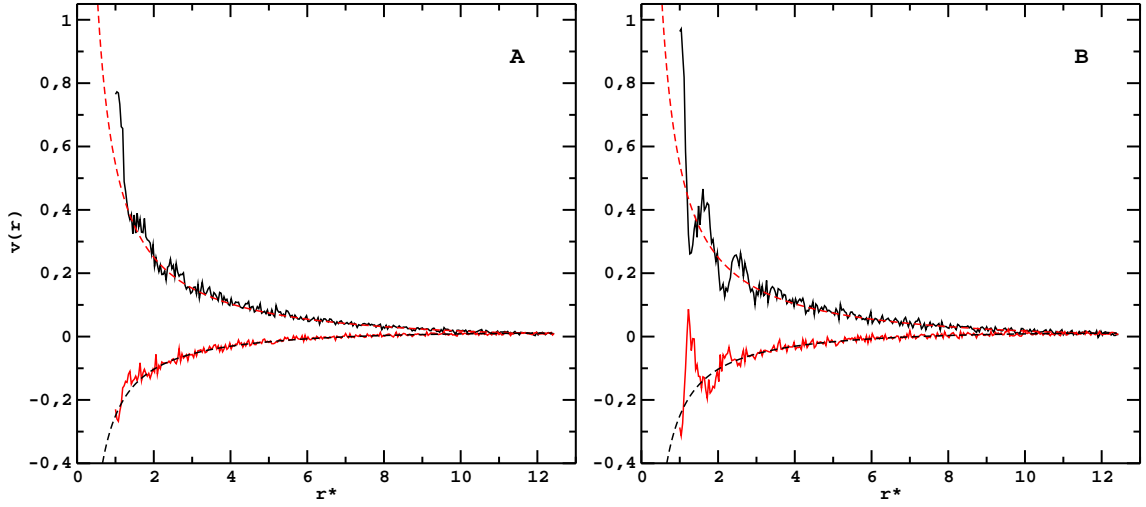


FIGURE 6.4 – Composantes radiale (trait continu noir) et tangentielle (trait continu rouge) du champ de vitesse dans le référentiel du laboratoire (A) et de la particule (B) obtenues par extraction de la Dynamique Moléculaire pour le fluide TIP4P/2005 à 290 K à 30 ps. Les mêmes composantes obtenues par résolution des équations hydrodynamiques de Stokes pour le fluide incompressible avec des conditions aux bords glissantes sont représentées en traits discontinus.

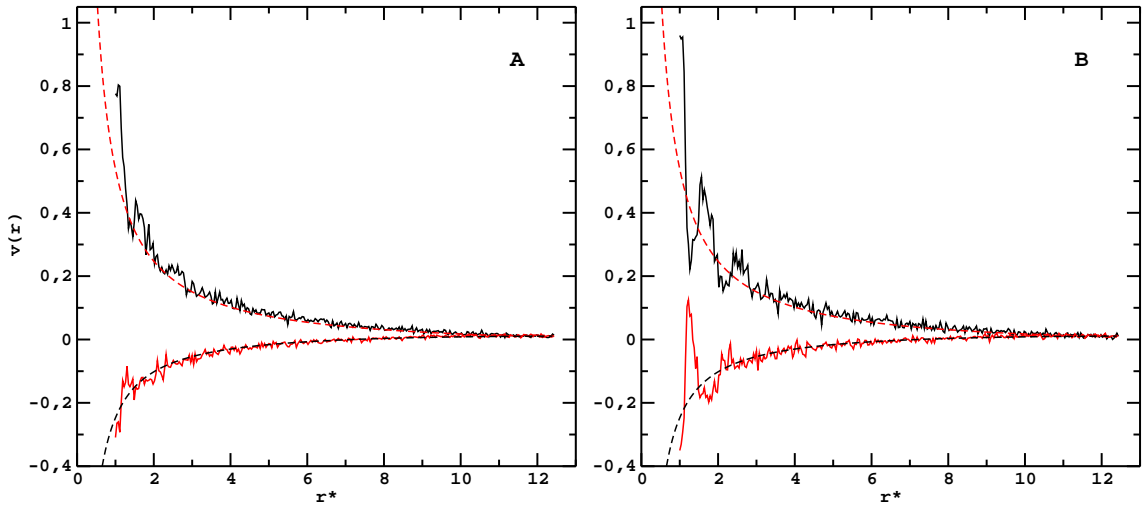


FIGURE 6.5 – Composantes radiale (trait continu noir) et tangentielle (trait continu rouge) du champ de vitesse dans le référentiel du laboratoire (A) et de la particule (B) obtenues par extraction de la Dynamique Moléculaire pour le fluide TIP4P/2005 à 280 K à 30 ps. Les mêmes composantes obtenues par résolution des équations hydrodynamiques de Stokes pour le fluide incompressible avec des conditions aux bords glissantes sont représentées en traits discontinus.

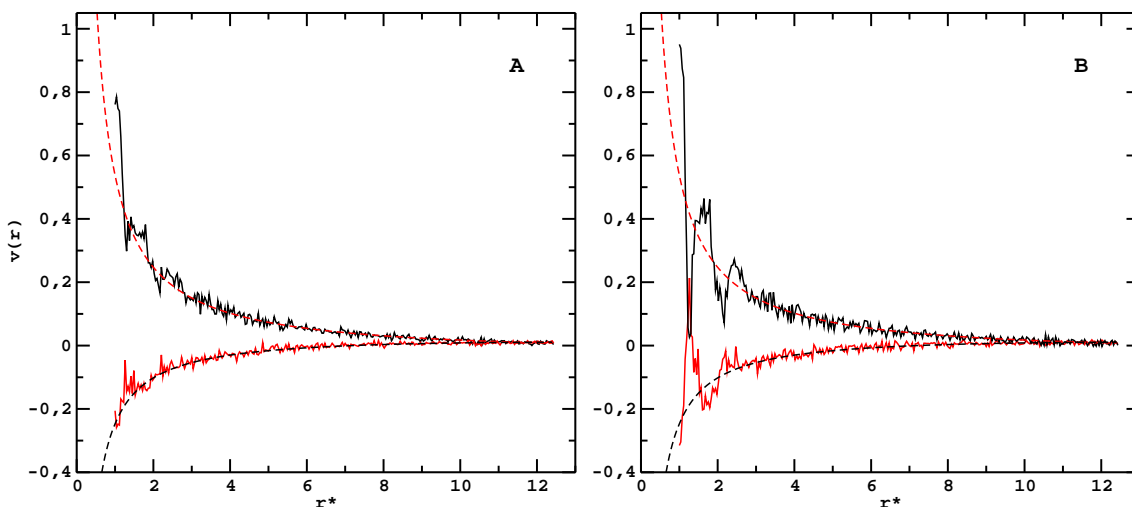


FIGURE 6.6 – Composantes radiale (trait continu noir) et tangentielle (trait continu rouge) du champ de vitesse dans le référentiel du laboratoire (A) et de la particule (B) obtenues par extraction de la Dynamique Moléculaire pour le fluide TIP4P/2005 à 270 K à 30 ps. Les mêmes composantes obtenues par résolution des équations hydrodynamiques de Stokes pour le fluide incompressible avec des conditions aux bords glissantes sont représentées en traits discontinus.

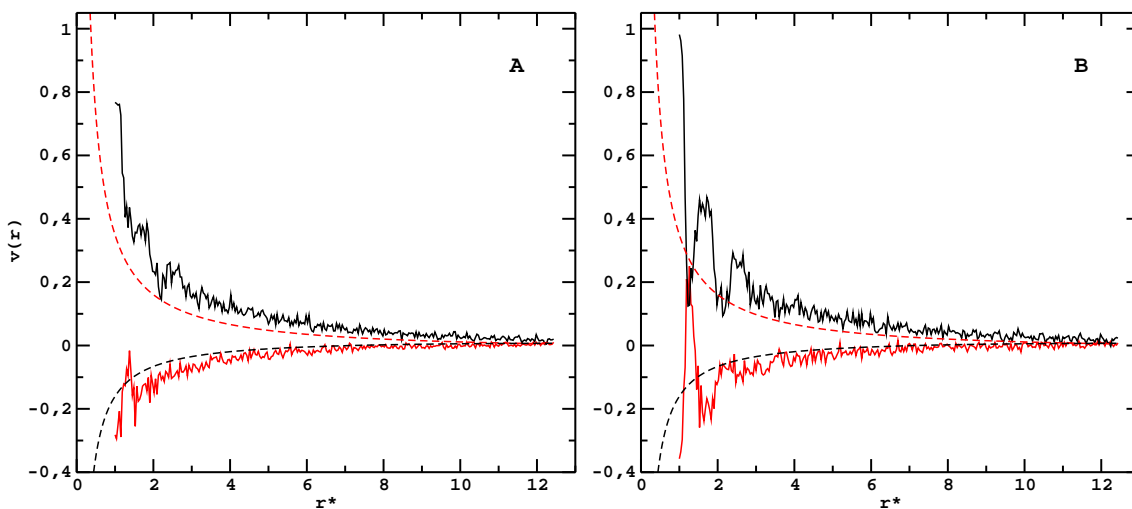


FIGURE 6.7 – Composantes radiale (trait continu noir) et tangentielle (trait continu rouge) du champ de vitesse dans le référentiel du laboratoire (A) et de la particule (B) obtenues par extraction de la Dynamique Moléculaire pour le fluide TIP4P/2005 à 260 K à 30 ps. Les mêmes composantes obtenues par résolution des équations hydrodynamiques de Stokes pour le fluide incompressible avec des conditions aux bords glissantes sont représentées en traits discontinus.

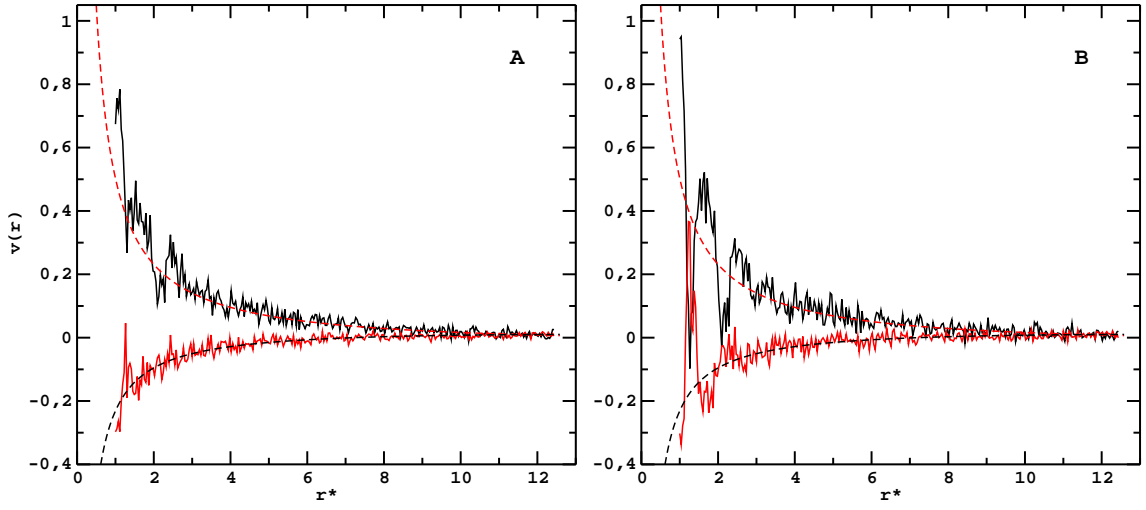


FIGURE 6.8 – Composantes radiale (trait continu noir) et tangentielle (trait continu rouge) du champ de vitesse dans le référentiel du laboratoire (A) et de la particule (B) obtenues par extraction de la Dynamique Moléculaire pour le fluide TIP4P/2005 à 250 K à 30 ps. Les mêmes composantes obtenues par résolution des équations hydrodynamiques de Stokes pour le fluide incompressible avec des conditions aux bords glissantes sont représentées en traits discontinus.

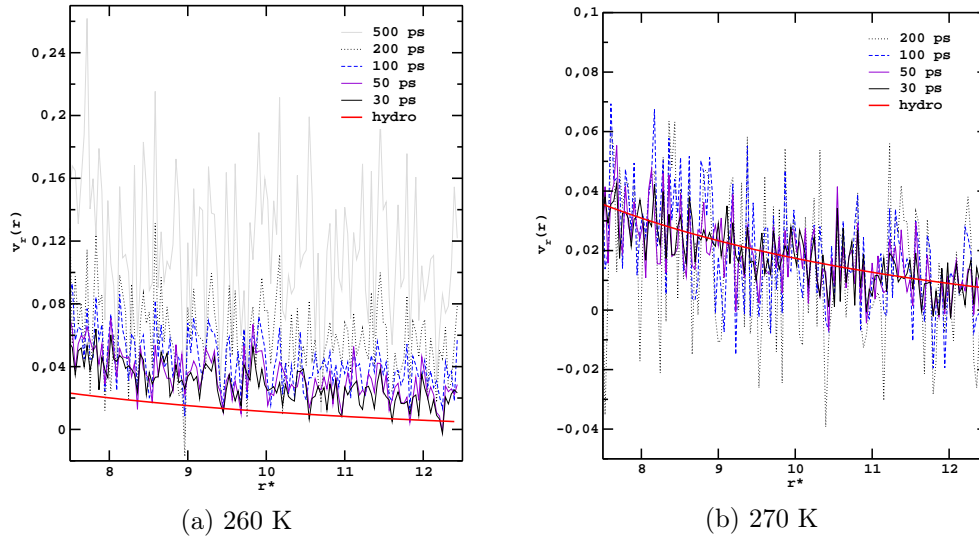


FIGURE 6.9 – Composantes radiales obtenues à différents temps pour un système d'eau TIP4P/2005 à 260 K (a) et 270 K (b).

On ne voit donc pas sur ces courbes d'accident particulier lorsque la température diminue. Toutefois on s'aperçoit que le flot dans le référentiel de la particule est de plus en plus structuré lorsque la température diminue. On note d'ailleurs que la différence entre les deux référentiels est de plus en plus marquée, ce qui correspond d'après ce que l'on a dit à un rôle de plus en plus important des fluctuations de vitesse de la molécule marquée. Pour mieux étudier celles-ci, nous allons construire une nouvelle fonction de la façon suivante : le coefficient de diffusion de la particule que nous noterons 1 selon la direction $\hat{\mathbf{x}}$ est la moyenne de $\lim_{T \rightarrow +\infty} \langle (\Delta \mathbf{r}_1(T) \cdot \hat{\mathbf{x}}) \times (\mathbf{v}_1 \cdot \hat{\mathbf{x}}) \rangle$. On peut regarder comment les variations de cette quantité corréleront avec la structure locale au moyen du calcul de

$$\gamma_m = \lim_{T \rightarrow +\infty} \langle (\Delta \mathbf{r}_1(T) \cdot \hat{\mathbf{x}}) \times (\mathbf{v}_1 \cdot \hat{\mathbf{x}}) \sum_{i \neq 1} \delta^3(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \rangle \quad (6.1)$$

ce qui nous donne un coefficient de diffusion de la particule 1 selon la direction $\hat{\mathbf{x}}$ en fonction de la distance \mathbf{r} . Pour obtenir cette quantité, il suffit de réaliser la différence entre les composantes du champ de vitesse entre le référentiel du laboratoire et de la particule. On peut ensuite reconstruire à partir des deux composantes obtenues une carte en 2D en calculant $(v_r^{\mathcal{L}} - v_r^{\mathcal{P}}) \cos \theta^2 + (v_\theta^{\mathcal{L}} - v_\theta^{\mathcal{P}}) \sin \theta^2$ sur la boîte de simulation. C'est ce qui est représenté sur la figure 6.10 pour les différentes températures étudiées. Les configurations les moins mobiles correspondent à des valeurs négatives de cette quantité, et correspondent à des fluctuations de densité localisées à la distance de 2.8 Å, ce qui correspond à la première couche de solvation, puis les configurations les plus mobiles sont localisées à la distance de 3.4 Å, ce qui correspond au premier minimum de la fonction de distribution radiale et ainsi de suite. On observe un phénomène de cage dont la structure est quasiment homogène dans toutes les directions et de plus en plus intense lorsque la température diminue.

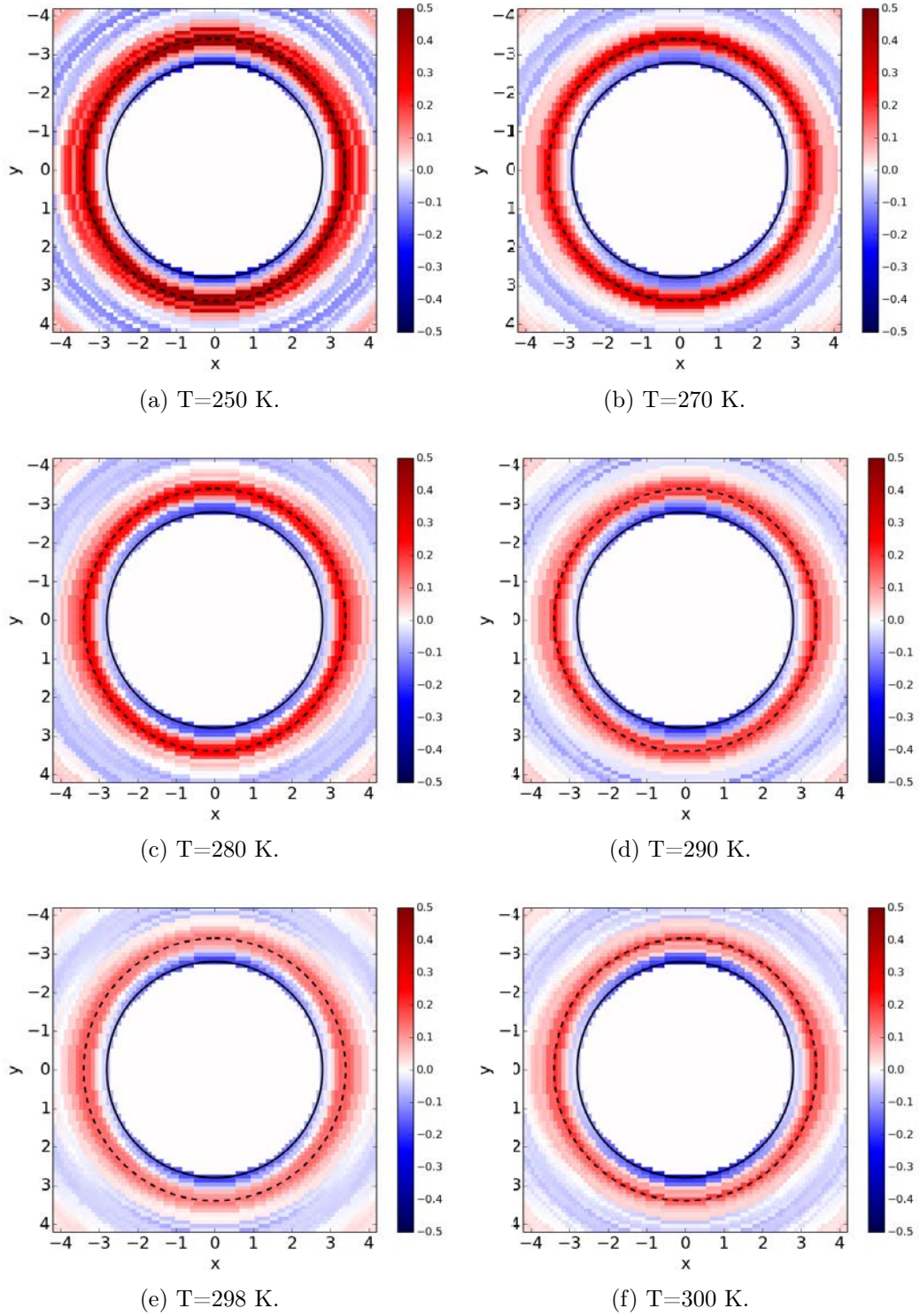


FIGURE 6.10 – Représentation en 2D de la fonction de réponse donnée par l'équation (6.1) pour l'eau TIP4P/2005 aux différentes températures à 30 ps. Le premier maximum et le premier minimum de la fonction de distribution radiale 6.1 sont reportés respectivement en trait continu et discontinu.

6.2 Ions aqueux

| | | | |
|------|-----------|--|--|
| 1 IA | | | |
| 3 | 6.941 | | |
| 2 | Li | | |
| | Lithium | | |
| 11 | 22.990 | | |
| 3 | Na | | |
| | Sodium | | |
| 19 | 39.098 | | |
| 4 | K | | |
| | Potassium | | |

| | |
|-----------|--------|
| 17 VIIA | |
| 17 | 35.453 |
| Cl | |
| Chlorine | |

Notre particule marquée est maintenant un ion chargé. En particulier nous allons étudier une partie de la série des alcalins et un ions plus gros chargé négativement, le chlorure. Les détails des simulations ont été présentés au paragraphe 2.2.4. Pour le calcul du champ de vitesse locale, les vitesses considérées sont celles du centre de masse de la molécule d'eau Dang-Chang. Les structures à l'équilibre

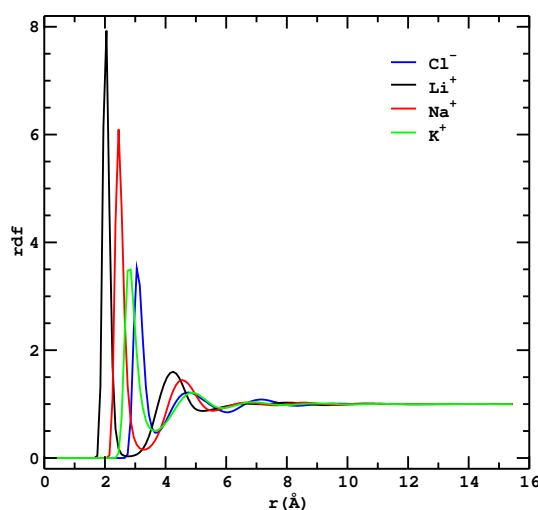


FIGURE 6.11 – Fonctions de distribution radiale pour le couple ion/centre de masse

sont données sur la figure 6.11 où sont représentées les fonctions de distribution radiales où le couple considéré est l'ion et le centre de masse de la molécule d'eau Dang-Chang. On observe un premier pic respectivement pour Li^+ , Na^+ , K^+ et Cl^- à 2.0, 2.5, 2.8 et 3 Å correspondant à la première sphère de solvation puis un premier minimum à 2.8, 3.3, 3.6 et 3.7 Å correspondant à la probabilité la plus faible de trouver le centre de masse de la molécule d'eau à partir de l'ion entre la première et la seconde sphère de solvation. Enfin des oscillations jusqu'à atteindre la valeur asymptotique de 1. Ces résultats sont en accord avec les propriétés structurales obtenues par [123]. Nous allons utiliser les mêmes outils d'analyse que

ceux présentés au chapitre 4, en particulier les fonctions de réponse de la densité de courant locale avec sa composante radiale (eq. 4.37) et tangentielle (eq. 4.38) à partir de lesquelles on peut obtenir la vitesse locale. Nous allons faire non seulement l'étude du flot dans l'espace, localement autour de l'ion, mais aussi en fonction du temps. La composante radiale du flot dans le référentiel de la particule est représentée sur les figures 6.13, 6.15, 6.17, et 6.19, translatée verticalement de 1 pour une meilleure comparaison avec les vitesses dans le référentiel du laboratoire, et dans le référentiel du laboratoire sur les figures 6.12, 6.14, 6.16, et 6.18 respectivement pour les ions Li^+ , Na^+ , K^+ et Cl^- en fonction du temps. La composante tangentielle du flot dans le référentiel de la particule est présentée sur les figures 6.21, 6.23, 6.25 et 6.27, translatée verticalement de -1, et dans le référentiel du laboratoire sur les figures 6.20, 6.22, 6.24 et 6.26 respectivement pour les ions Li^+ , Na^+ , K^+ et Cl^- en fonction du temps. Cette fois-ci, la distance n'a pas été normalisée. La fonction de distribution radiale à laquelle on a soustrait 1 et saturée pour être représentée convenablement sur la même figure, est représentée comme guide. Les solutions à des temps plus longs ne sont pas présentées étant donné que l'on obtient un bruit beaucoup trop grand. Il faudrait pour cela générer des trajectoires beaucoup plus longues. Dans le cas où l'on se place dans le référentiel de la particule la composante radiale tend vers 1, lorsque l'on a atteint le régime stationnaire, au pied de la fonction de distribution radiale : on a une vitesse relative normale nulle. A cette distance pour tous les ions considérés, nous sommes au contact : on retrouve la conditions de non-pénétrabilité des molécules. On observe une structuration du flot beaucoup plus complexe en fonction du temps même si *in fine*, on obtient un régime stationnaire comme cela est attendu.

Au contact, on trouve une vitesse relative normale de plus en plus grande dans le référentiel du laboratoire lorsque l'on descend dans la série des alcalins et encore plus marquée pour l'ion chlorure. De plus, au contact, la composante tangentielle dans le référentiel du laboratoire tend vers -1 pour les petits ions comme Li^+ et Na^+ ce que l'on explique par le fait que toutes les molécules d'eau sont emportées par la particule diffusive. En effet, les valeurs du champ de vitesse sont respectivement égales à 1 pour la composante radiale et à -1 pour la composante tangentielle, correspondant à une couche de solvation emportée solidement. Aux courtes distances, on observe une structuration du flot, et en particulier pour les alcalins un pic négatif d'autant plus marqué que l'ion est petit et plus fortement marqué dans le référentiel du laboratoire, dans le champ de vitesse à une distance correspondant au premier minimum de la fonction de distribution radiale. À cette distance, les molécules d'eau se dirigent dans le sens opposé de la vitesse de l'ion devant celle-ci selon la composante normale, elles 'reviennent' vers l'ion selon la composante normale. C'est ce que l'on observe plus clairement sur les lignes de courant présentées sur les figures 6.28 et 6.29. Les lignes de courant reconstruites à partir du champ de vitesse dans le référentiel du laboratoire sont aussi représentées pour les ions K^+ et Cl^- , respectivement sur les figures 6.30 et 6.31 où la couche de solvation n'est plus emportée solidement.

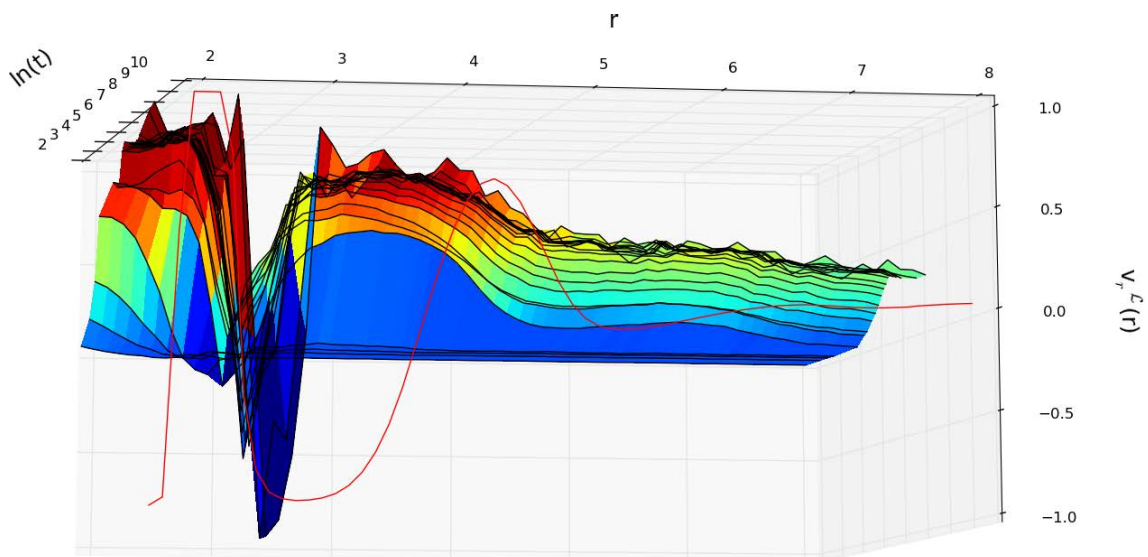


FIGURE 6.12 – Composantes radiales du flot dans le référentiel du laboratoire pour l'ion Li^+ en fonction du temps t ($\ln(\text{fs})$) et de la distance r (\AA) de la particule marquée. La fonction de distribution radiale, à laquelle 1 a été soustrait et saturée à 1, est représentée en rouge comme guide.

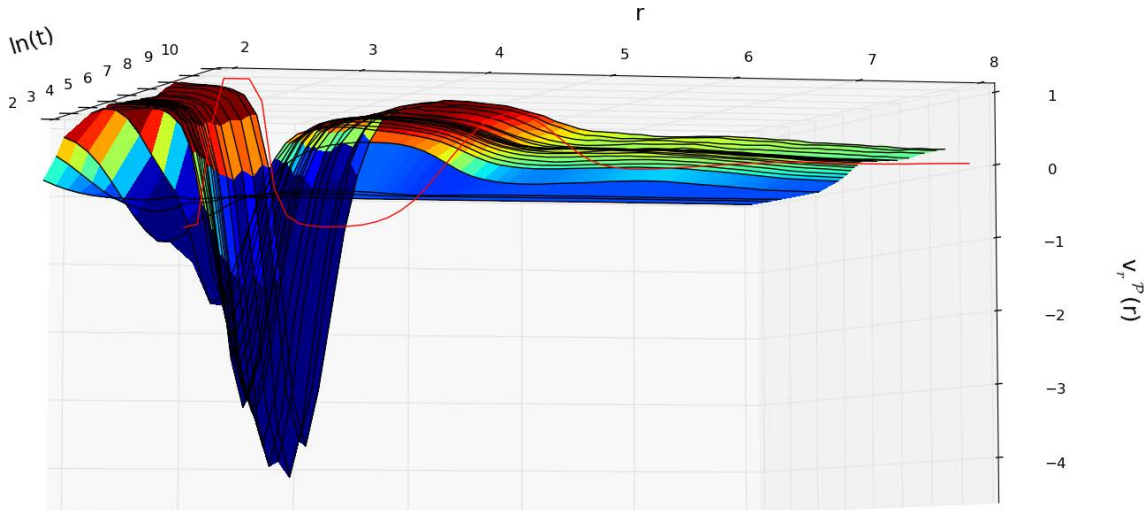


FIGURE 6.13 – Composantes radiales du flot dans le référentiel de la particule pour l'ion Li^+ en fonction du temps t ($\ln(\text{fs})$) et de la distance r (\AA) de la particule marquée. La fonction de distribution radiale, à laquelle 1 a été soustrait et saturée à 1, est représentée en rouge comme guide.

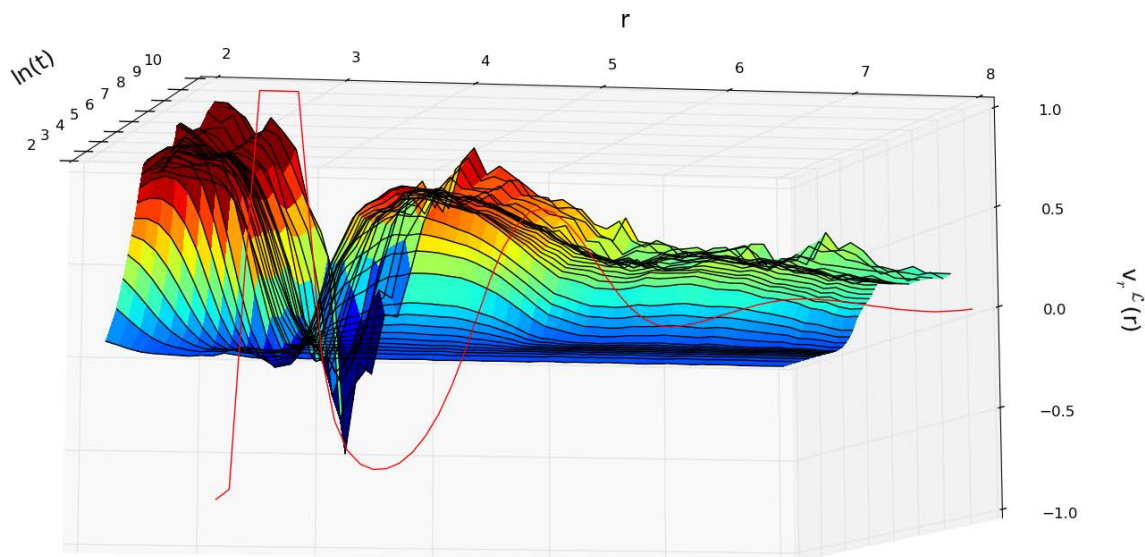


FIGURE 6.14 – Composantes radiales du flot dans le référentiel du laboratoire pour l'ion Na^+ en fonction du temps t ($\ln(\text{fs})$) et de la distance r (\AA) de la particule marquée. La fonction de distribution radiale, à laquelle 1 a été soustrait et saturée à 1, est représentée en rouge comme guide.

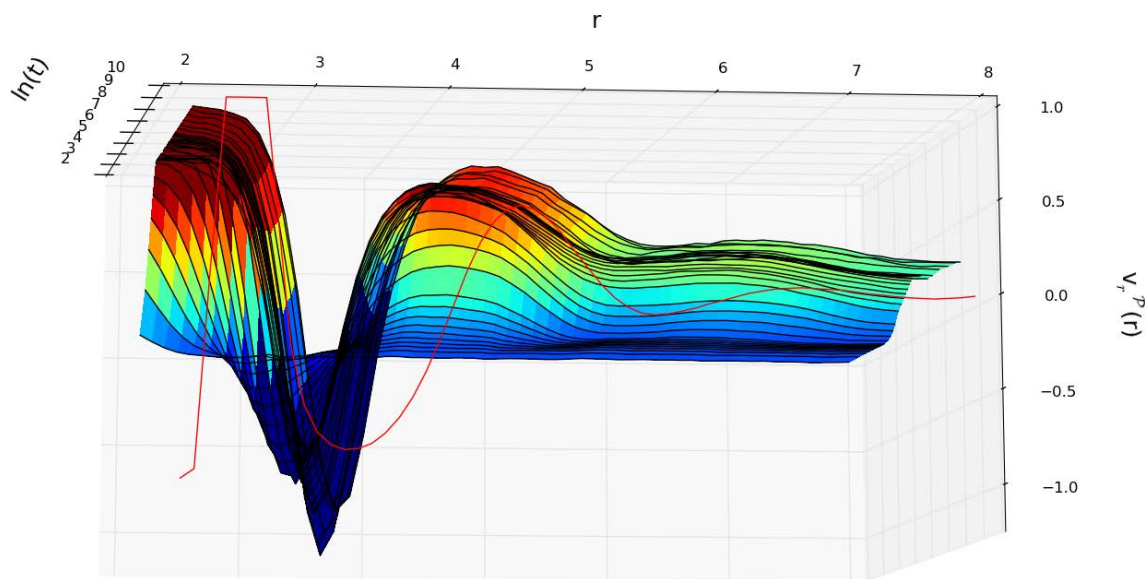


FIGURE 6.15 – Composantes radiales du flot dans le référentiel de la particule pour l'ion Na^+ en fonction du temps t ($\ln(\text{fs})$) et de la distance r (\AA) de la particule marquée. La fonction de distribution radiale, à laquelle 1 a été soustrait et saturée à 1, est représentée en rouge comme guide.

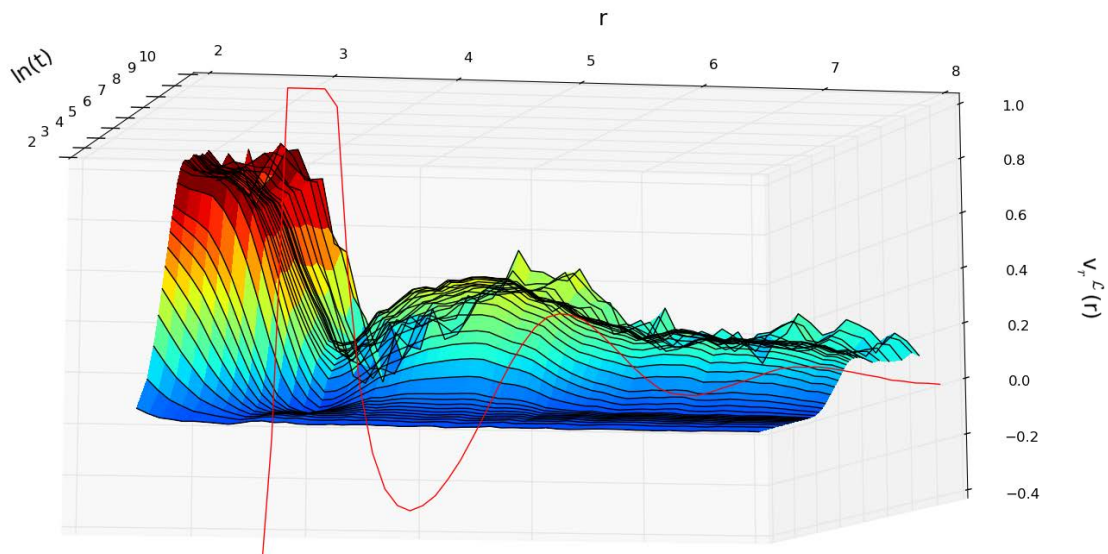


FIGURE 6.16 – Composantes radiales du flot dans le référentiel du laboratoire pour l'ion K^+ en fonction du temps t ($\ln(\text{fs})$) et de la distance r (Å) de la particule marquée. La fonction de distribution radiale, à laquelle 1 a été soustrait et saturée à 1, est représentée en rouge comme guide.

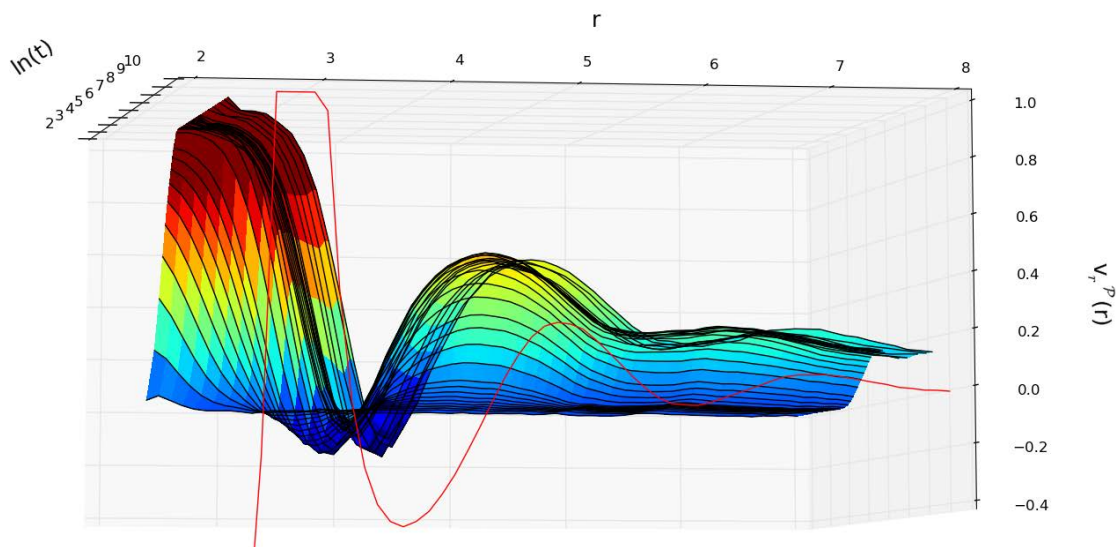


FIGURE 6.17 – Composantes radiales du flot dans le référentiel de la particule pour l'ion K^+ en fonction du temps t ($\ln(\text{fs})$) et de la distance r (Å) de la particule marquée. La fonction de distribution radiale, à laquelle 1 a été soustrait et saturée à 1, est représentée en rouge comme guide.

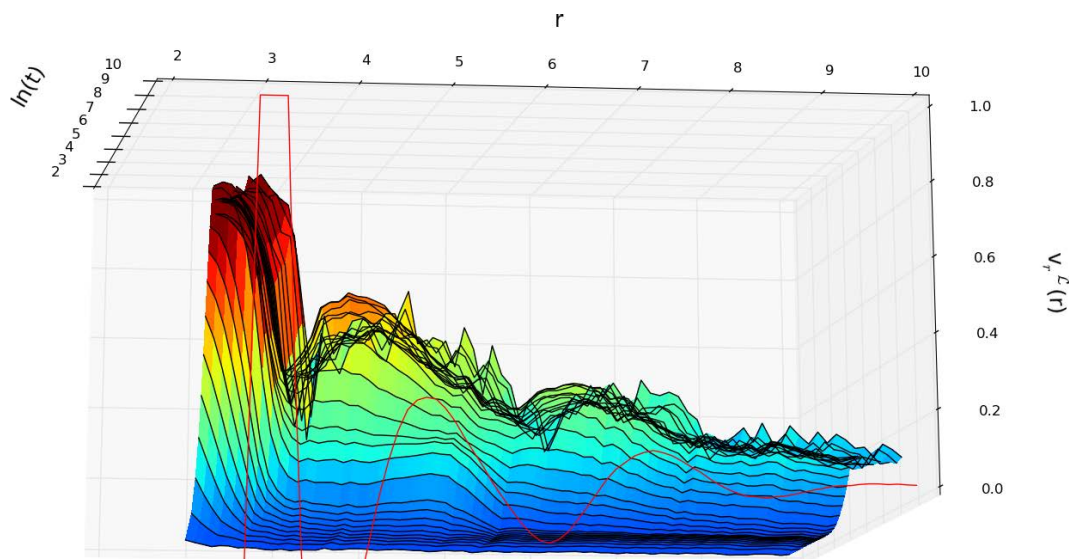


FIGURE 6.18 – Composantes radiales du flot dans le référentiel du laboratoire pour l'ion Cl^- en fonction du temps t ($\ln(\text{fs})$) et de la distance r (Å) de la particule marquée. La fonction de distribution radiale, à laquelle 1 a été soustrait et saturée à 1, est représentée en rouge comme guide.

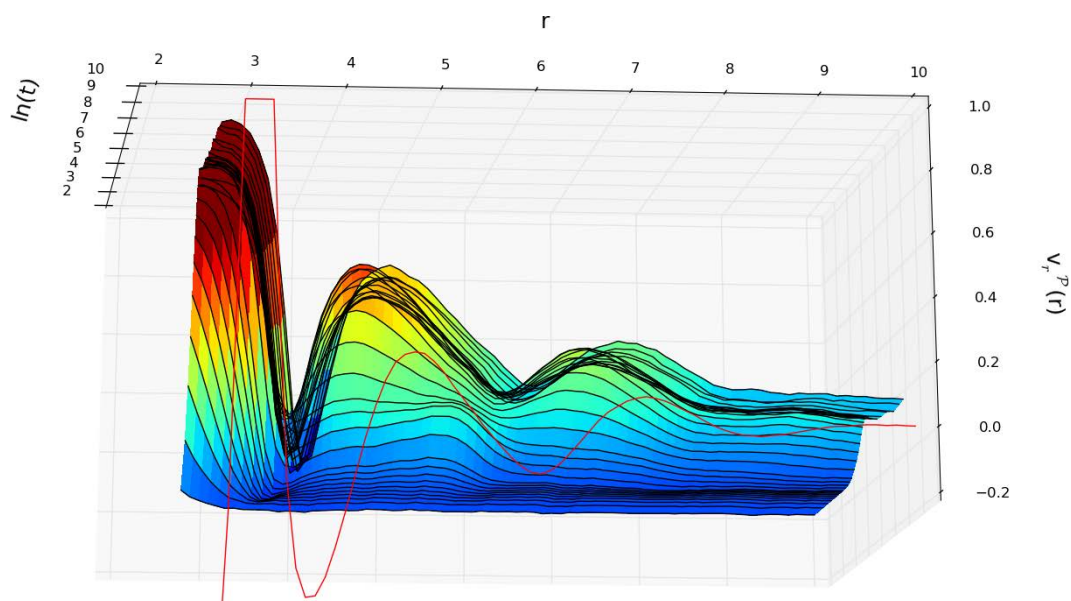


FIGURE 6.19 – Composantes radiales du flot dans le référentiel de la particule pour l'ion Cl^- en fonction du temps t ($\ln(\text{fs})$) et de la distance r (Å) de la particule marquée. La fonction de distribution radiale, à laquelle 1 a été soustrait et saturée à 1, est représentée en rouge comme guide.

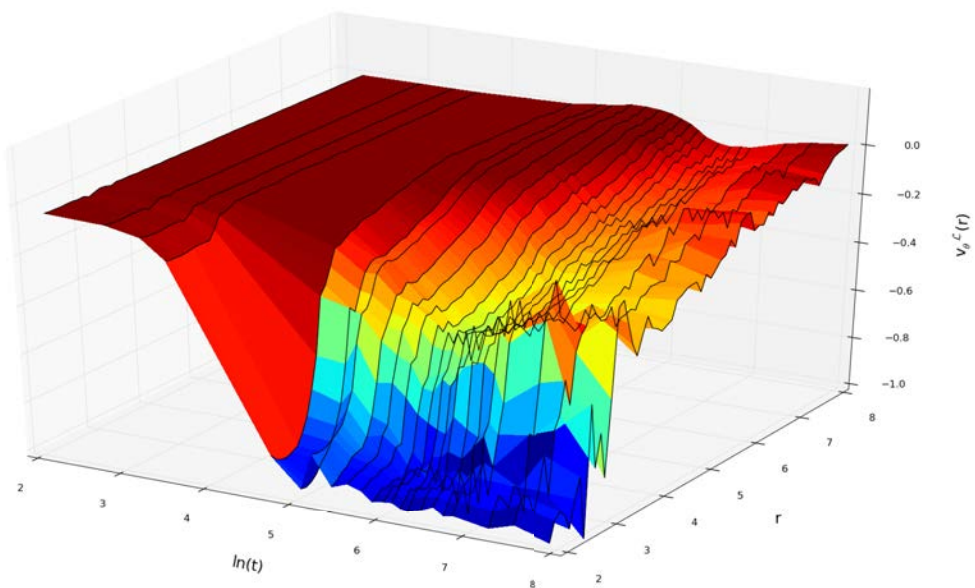


FIGURE 6.20 – Composantes tangentielle du flot dans le référentiel du laboratoire pour l'ion Li^+ en fonction du temps t ($\ln(\text{fs})$) et de la distance r (Å) de la particule marquée.

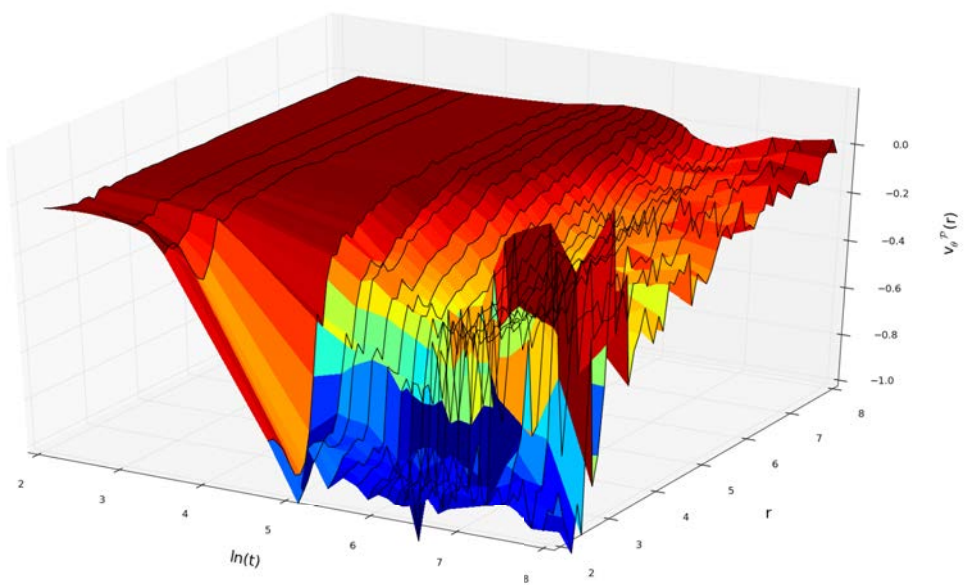


FIGURE 6.21 – Composantes tangentielle du flot dans le référentiel de la particule pour l'ion Li^+ en fonction du temps t ($\ln(\text{fs})$) et de la distance r (Å) de la particule marquée.

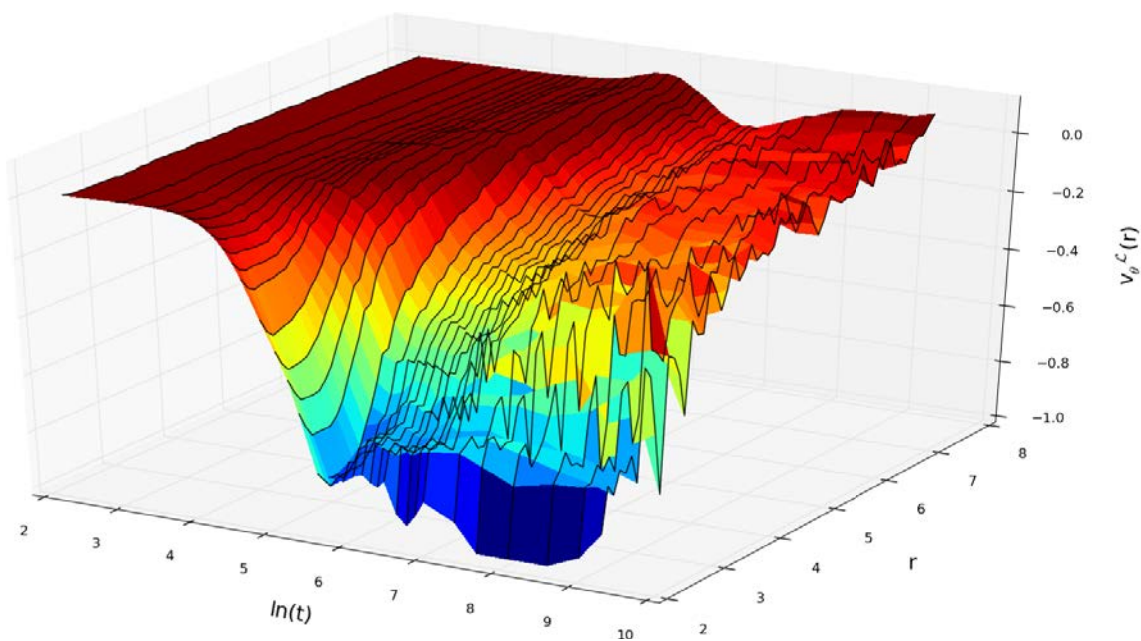


FIGURE 6.22 – Composantes tangentielles du flot dans le référentiel du laboratoire pour l'ion Na^+ en fonction du temps t ($\ln(\text{fs})$) et de la distance r (Å) de la particule marquée.

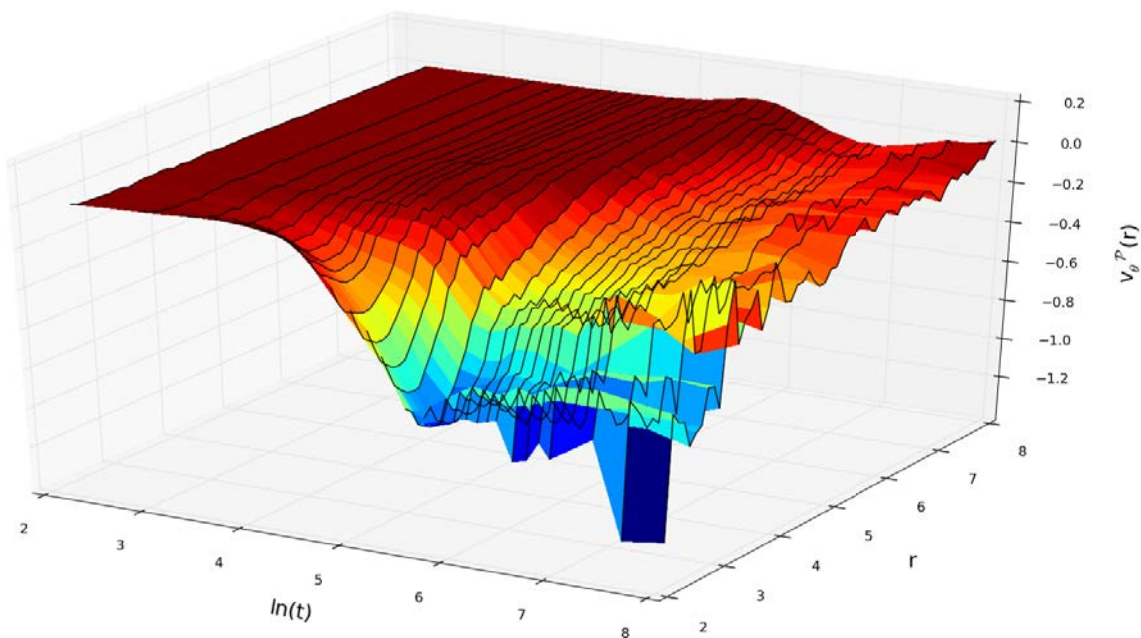


FIGURE 6.23 – Composantes tangentielles du flot dans le référentiel de la particule pour l'ion Na^+ en fonction du temps t ($\ln(\text{fs})$) et de la distance r (Å) de la particule marquée.

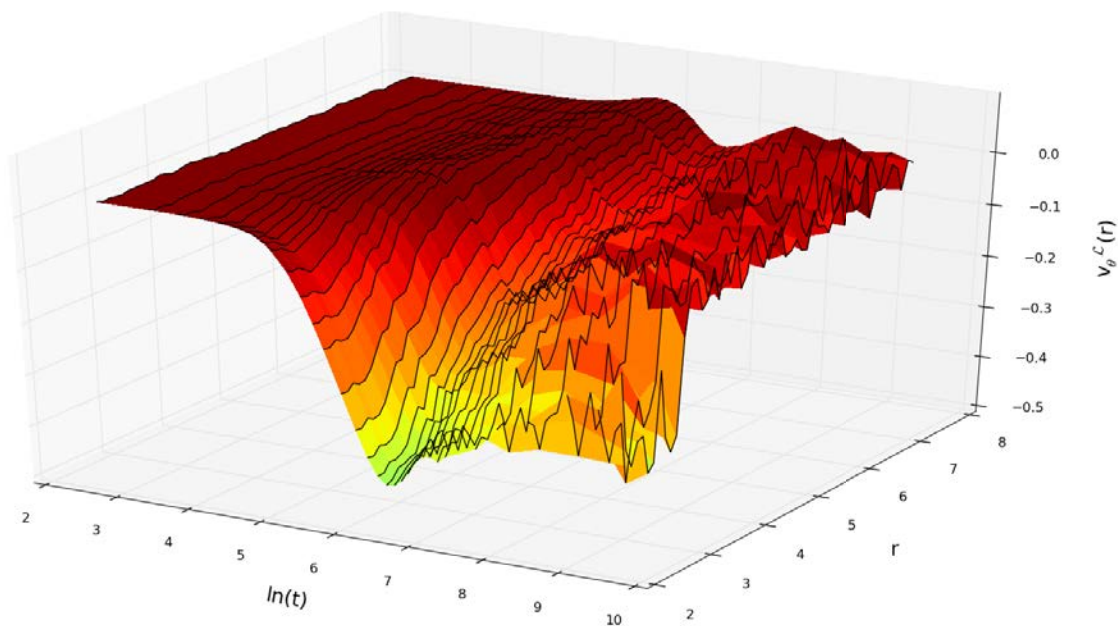


FIGURE 6.24 – Composantes tangentielles du flot dans le référentiel du laboratoire pour l'ion K^+ en fonction du temps t ($\ln(\text{fs})$) et de la distance r (\AA) de la particule marquée.

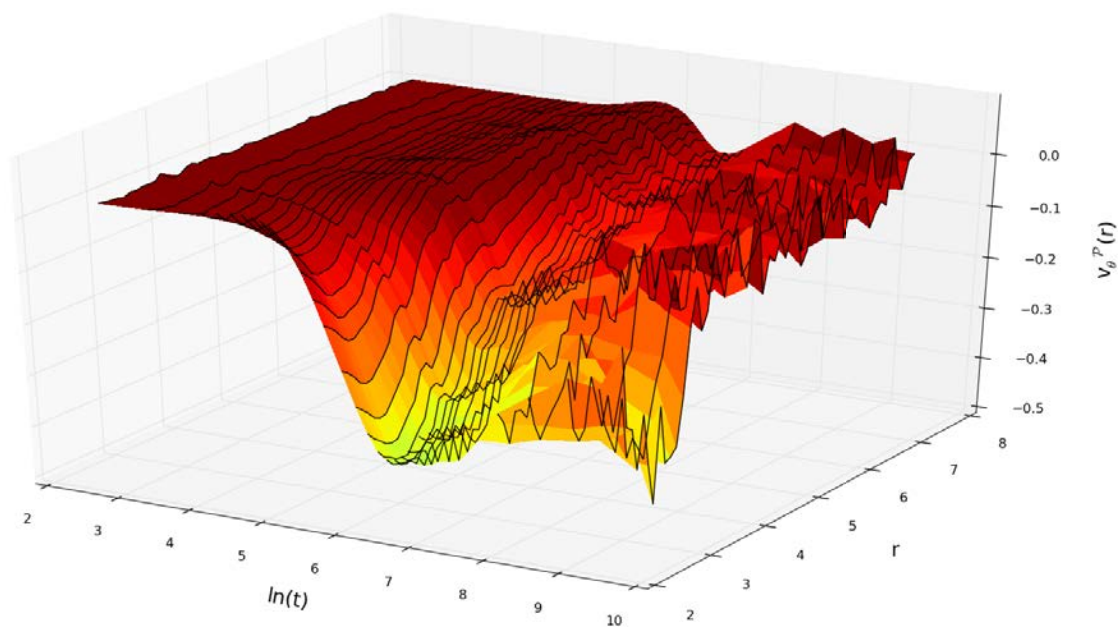


FIGURE 6.25 – Composantes tangentielles du flot dans le référentiel de la particule pour l'ion K^+ en fonction du temps t ($\ln(\text{fs})$) et de la distance r (\AA) de la particule marquée.

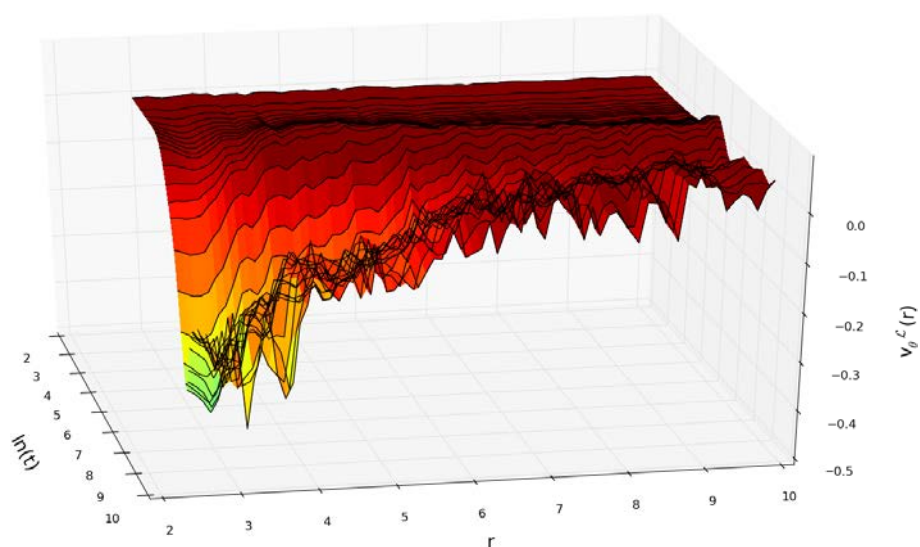


FIGURE 6.26 – Composantes tangentielles du flot dans le référentiel du laboratoire pour l'ion Cl^- .

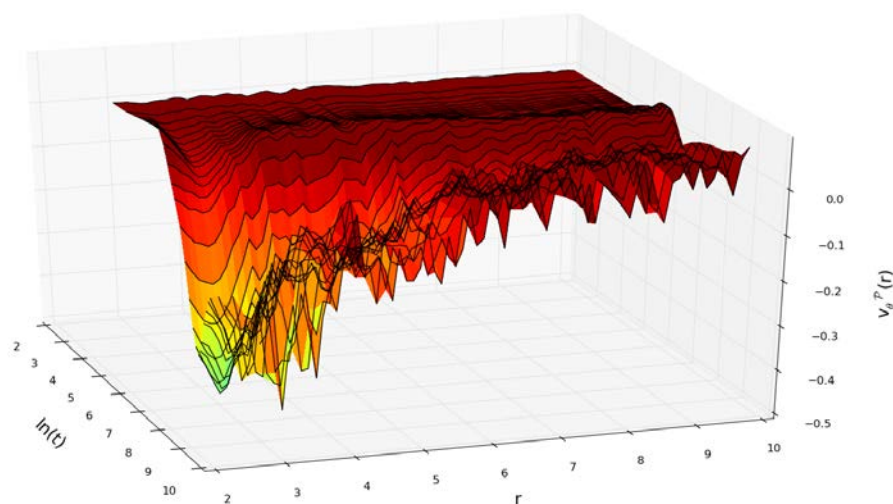


FIGURE 6.27 – Composantes tangentielles du flot dans le référentiel de la particule pour l'ion Cl^- .

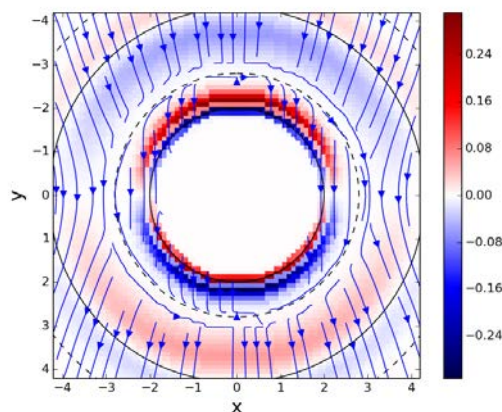


FIGURE 6.28 – Superposition des cartes de densité et des lignes de courant reconstruites à partir du champ de vitesse dans le plan contenant l'ion Li^+ placé à son origine, dans le référentiel du laboratoire. Les premiers maxima de la fonction de distribution radiale sont représentés en ligne continue et les premiers minima en ligne discontinue.

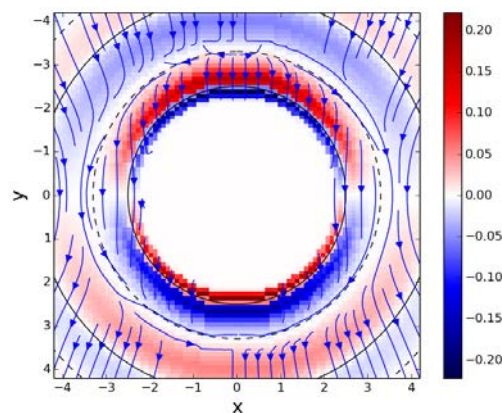


FIGURE 6.29 – Superposition des cartes de densité et des lignes de courant reconstruites à partir du champ de vitesse dans le plan contenant l'ion Na^+ placé à son origine, dans le référentiel du laboratoire. Les premiers maxima de la fonction de distribution radiale sont représentés en ligne continue et les premiers minima en ligne discontinue.

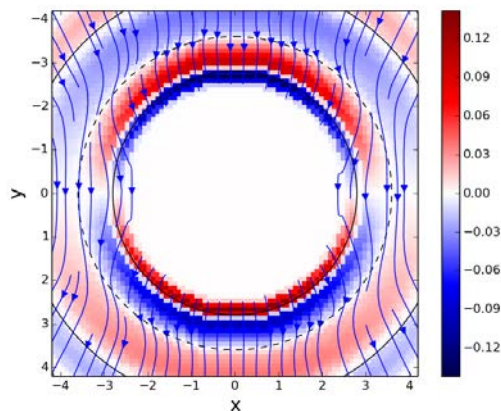


FIGURE 6.30 – Superposition des cartes de densité et des lignes de courant reconstruites à partir du champ de vitesse dans le plan contenant l'ion K^+ placé à son origine, dans le référentiel du laboratoire. Les premiers maxima de la fonction de distribution radiale sont représentés en ligne continue et les premiers minima en ligne discontinue.

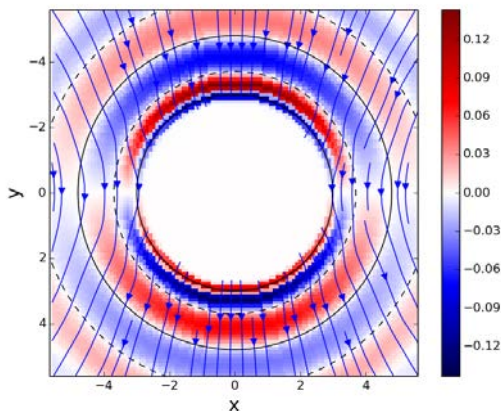


FIGURE 6.31 – Superposition des cartes de densité et des lignes de courant reconstruites à partir du champ de vitesse dans le plan contenant l'ion Cl^- placé à son origine, dans le référentiel du laboratoire. Les premiers maxima de la fonction de distribution radiale sont représentés en ligne continue et les premiers minima en ligne discontinue.

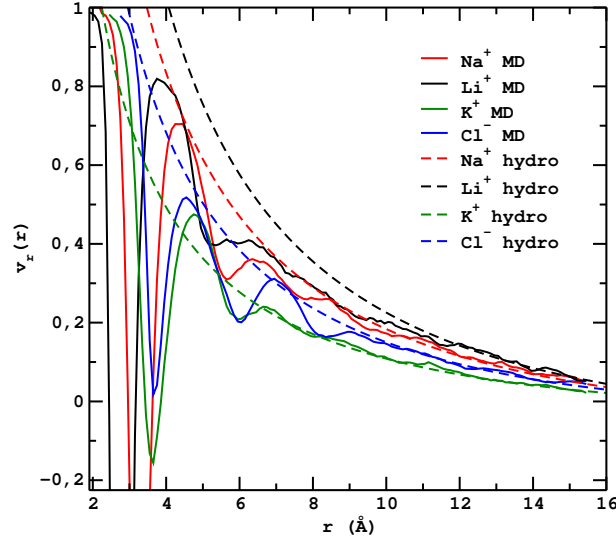


FIGURE 6.32 – Composantes radiales du champ de vitesse, dans le référentiel de la particule, autour des différents ions étudiés obtenues à 1 *ps* et comparées aux solutions hydrodynamiques où les effets de taille finie de la simulation ont été pris en compte.

| Ion | D ($10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$) |
|-----------------|--|
| Li ⁺ | 0.86 |
| Na ⁺ | 1.0 |
| K ⁺ | 1.24 |
| Cl ⁻ | 1.71 |

TABLE 6.1 – Coefficients de diffusion obtenus pour les différents ions étudiés.

Lorsque l'on atteint le régime stationnaire, dès 1 *ps*, temps caractéristique de l'établissement du flot, on retrouve la solution hydrodynamique de Stokes avec des conditions aux bords glissantes, ce qui est représenté sur la figure 6.32 uniquement sur la partie radiale, dans le référentiel de la particule, respectivement pour les ions Li⁺, Na⁺, K⁺ et Cl⁻, dès des distances de 12 Å de l'ion. Nous avons évoqué que la notion de rayon hydrodynamique est apparue comme problématique [124]. En effet, dans la littérature, le rayon de Stokes, r_S , est trouvé plus petit pour des ions tels que K⁺ et Cl⁻ par rapport au rayon ionique, r_{ionique} [125]. Les valeurs des différents rayons sont reporté dans le tableau 6.2. Le prolongement de la solution hydrodynamique de Stokes avec des conditions aux bords glissantes a été obtenu en tenant compte des effets de taille finie de la simulation pour une viscosité égale à celle du modèle Dang-Chang, $\eta = 0.74$ cP [126], et en considérant les coefficients de diffusions reportés dans le tableau 6.1 choisis afin de reproduire le flot aux longues distances. Ici, le rayon hydrodynamique r_H , trouvé par prolongement de la solution

hydrodynamique se situe environ au pied de la fonction de distribution radiale où le flot radial, dans le référentiel de la particule, tend vers 1 pour les ions K^+ et Cl^- et environ à la première couche de solvation pour les ions Li^+ et Na^+ dont les valeurs sont reportées dans le tableau 6.2. Les rayons de Stokes ainsi trouvés sont plus grands que ceux trouvés par [125]. La différence obtenue peut provenir du fait que le coefficient de diffusion a été ajusté sur les flots. Il faudrait générer des trajectoires plus longues afin de récupérer le coefficient de diffusion des ions pour obtenir une meilleure précision sur les rayons hydrodynamiques.

| Ion | $r_{\text{S},6}$ (Å) | $r_{\text{S},4}$ (Å) | r_{H} (Å) | r_{contact} (Å) | r_{ionique} (Å) |
|---------------|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| Li^+ | 2.38 | 3.57 | 4.05 | 1.85 | 2.0 |
| Na^+ | 1.84 | 2.75 | 3.45 | 2.25 | 2.35 |
| K^+ | 1.25 | 1.88 | 2.20 | 2.45 | 2.75 |
| Cl^- | 1.21 | 1.82 | 2.95 | 2.75 | 3.21 |

TABLE 6.2 – Comparaison des différents rayons des ions Li^+ , Na^+ , K^+ et Cl^- . Le rayon ionique $r_{\text{ionique}} = r_x^{\text{ion}} + r_x^{\text{H}_2\text{O}}$ est obtenu en considérant $r_x^{\text{H}_2\text{O}} = 1.4$ Å et où les valeurs de r_x^{ion} sont celles obtenues expérimentalement [127]. Le rayon de Stokes avec des conditions aux bords non-glissantes $r_{\text{S},6}$ est celui obtenu par [125] et le rayon de Stokes avec des conditions aux bords glissantes $r_{\text{S},4}$ est déduit à partir de $r_{\text{S},6}$. r_{H} est le rayon obtenu en considérant le prolongement de la solution hydrodynamique avec des conditions aux bords glissantes r_{H} . r_{contact} est la distance de contact pour laquelle le flot radial tend vers 1 dans le référentiel de la particule.

6.3 Conclusion

Nous avons comparé les caractéristiques obtenues dans le cas des liquides simples à des liquides associés tels que l'eau et des ions solvatés. Au vu des résultats de ce chapitre, nous pouvons affirmer la généralité de notre approche : de l'eau surfondu jusqu'aux ions solvatés. De nouveau, on récupère la solution hydrodynamique à l'échelle microscopiques. Nous avons réalisé une étude temporelle du flot microscopique qui nous permet d'étudier la relaxation de la cage de solvant autour du soluté. Ces résultats préliminaires nous ouvrent la voie au calcul de la masse emportée par un ion en mouvement de façon plus directe que par le noyau, comme nous l'avons fait au chapitre 3. Cette étude peut être envisagée grâce à l'étude temporelle du flot pour permettre de faire le lien avec le noyau dépendant du temps et son développement autour de la fréquence nulle. Les masses obtenues pourraient faire l'objet de comparaisons avec des expériences si toutefois on peut démontrer strictement que les quantités observées sont les mêmes. On peut imaginer que ce développement peut servir d'outil pour caractériser les sphères de solvation d'ions mais surtout, de façon plus intéressante, d'apporter une route microscopique pour façonner un modèle pour l'acoustophorèse [128, 129] ou les effets électro-osmotiques [130].

Conclusion

Terminons maintenant ce manuscrit par une conclusion générale. La méthode des opérateurs de projection offre un cadre formel idéal pour l'étude des fluctuations de la particule. Cette théorie alliée avec la théorie de la réponse linéaire et l'utilisation de moyennes d'ensemble nous permettent de construire des outils d'analyse bien définis qui sont constitués essentiellement de fonctions de corrélation spécialement construites pour nos problématiques. Ces outils d'analyse peuvent être implémentés facilement et être utilisés conjointement avec des simulations moléculaires, ici assez simples étant basées sur de la dynamique moléculaire classique. Nous ouvrons dans ce manuscrit une route microscopique pour l'étude du couplage entre diffusion, hydrodynamique et les conditions aux bords.

L'étude de la diffusion à l'échelle moléculaire et ses relations avec l'hydrodynamique ont attirés un regain d'intérêt du fait de nouvelles démonstrations du rôle de l'inertie et des modes hydrodynamiques sur les propriétés statistiques de la force aléatoire agissant sur la particule diffusive. Nous avons développé un nouvel algorithme pour extraire la force aléatoire à partir de trajectoires obtenues par dynamique moléculaire qui nous donne à la fois une bonne précision et une stabilité aux temps longs. Ceci nous permet d'étudier pour la première fois la queue aux temps longs de la fonction d'auto-corrélation de la force aléatoire qui décroît algébriquement comme la fonction d'auto-corrélation des vitesses. La conséquence de ce comportement est montré comme étant l'apparition d'une force hydrodynamique agissant sur la particule diffusive : la force de Basset-Boussinesq. Cette force a été décrite par des arguments purement hydrodynamiques mais son émergence à partir de la dynamique microscopique a été de fait évasive. Nous créons donc un pont entre les propriétés à l'échelle moléculaire et l'hydrodynamique en apportant une première définition moléculaire de la masse ajoutée pour la particule diffusive. L'hydrodynamique prédit que celle-ci vaut la moitié de la masse de solvant déplacée. Nous trouvons étonnement que pour l'auto-diffusion d'une particule marquée d'un fluide de Lennard Jones, la masse est négative. Nous avons montré qu'une telle masse négative émerge à cause de la décroissance initiale de la fonction d'auto-corrélation de la force aléatoire qui a lieu à temps fini, c'est-à-dire sur l'échelle de temps des collisions du système. Enfin nous avons décrit la dynamique de la force aléatoire et montré que pour des particules suffisamment grandes la masse ajoutée hydrodynamique qui est positive est retrouvée.

Un autre aspect de la diffusion à l'échelle moléculaire a été étudié : le flot microscopique. D'un point de vue théorique les conditions aux bords du flots à la surface de la particule sont restées évasives. Nous avons développé une méthode pour extraire directement, en utilisant la dynamique moléculaire ou des données d'expériences de suivi de particules, le flot dans le fluide généré par le mouvement

brownien de la particule. Le flot microscopique extrait est étonnement très bien décrit par l'hydrodynamique à de très courtes distances, à environ quatre diamètres de la particule de solvant, mais surtout nous avons montré le rôle fondamental des fluctuations de la vitesse de la particule diffusive dans le couplage avec les modes hydrodynamiques. Cela conduit à une vitesse du fluide apparente non-nulle au contact avec la particule diffusive, qui est habituellement vu comme étant en contradiction avec la non-pénétrabilité des particules. Nous avons montré ici que ces deux points de vue peuvent être réconciliés lorsque les fluctuations atomiques sont prises en compte. Les caractéristiques obtenues pour le flot microscopique apparaissent comme générales tout au long de ce manuscrit, allant de fluides simples, à des fluides granulaires passant par des fluides complexes comme l'eau ou les ions aqueux.

Nous pouvons donc répondre positivement aux questions posées : nous avons montré que la force de Basset-Boussinesq et le flot de Stokes ont une forme pertinente à l'échelle microscopique au prix de reformulation de concepts tels que la masse ajoutée ou encore de conditions aux bords du flot.

Les deux derniers chapitres ouvrent la voie à l'étude de phénomènes plus complexes tels que le couplage entre le mouvement de translation et de rotation. Ils sont un pas vers, respectivement l'étude d'effets Magnus microscopiques et une route envisageable pour calculer des masse effectives emportées qui pourrait faire l'objet d'un travail en association avec des expérimentateurs dans le domaine de l'acoustophorèse. Notre analyse repose sur le rôle central du déplacement de la particule dont nous avons évoqué qu'il peut être vu comme un committeur. On peut le corrélér à d'autres quantités comme le champ électrique ou l'organisation locale des liaisons hydrogènes, notamment pour étudier le transfert de proton. Le déplacement de la particule, tel que nous l'avons introduit, est une quantité vectorielle et nous avons mis en place des outils pour étudier la corrélation de quantité vectorielles avec des champ locaux, en exploitant les symétries du problème. Nous avons adapté ces méthodes à l'étude de la spectroscopie de l'eau en dehors du travail présenté ici. Nous pourrions à l'inverse chercher la corrélation du committeur d'une réaction chimique avec le champs de vitesse dans l'environnement pour étudier les effets inertiels le plus souvent négligés.

Des problématiques émergent de ce travail. On a déterminé la corrélation du déplacement de la particule en fonction de quantités pertinentes mais nous ne sommes pas capables pour le moment d'exprimer celui-ci, par exemple de façon optimale, en fonction de ces quantités. Il nous faut aussi maintenant passer à l'échelle supérieure pour utiliser ce que nous avons observé pour modéliser la diffusion dans des flots complexes.

ANNEXE A

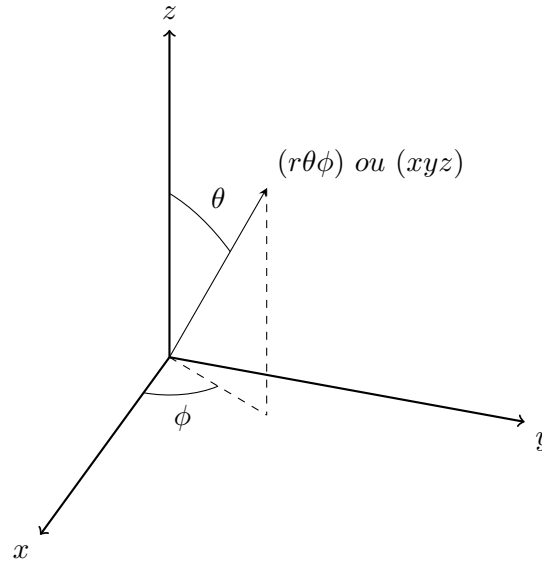
Annexe

A.1 Propriétés de symétrie

Les fonctions de réponse obtenues sont des matrices qui sont fonction de l'espace \mathbf{r} . Nous allons utiliser la théorie des groupes afin de réduire en complexité ces fonctions de réponse sous l'hypothèse que le fluide considéré est isotrope.

Pour ce faire nous allons procéder à un développement en harmoniques sphériques. Les harmoniques sphériques sont particulièrement utiles pour résoudre des problèmes invariants par rotation, car elles sont les vecteurs propres de certains opérateurs liés aux rotations.

Considérons un système de coordonnées, représenté ci-dessous,



et les angles polaires standard $\omega \equiv \theta\phi$ où $0 \leq \theta \leq \pi$ et $0 \leq \phi \leq 2\pi$ défini par

$$x = \mathbf{r} \sin \theta \cos \phi \quad (\text{A.1})$$

$$y = \mathbf{r} \sin \theta \sin \phi \quad (\text{A.2})$$

$$z = \mathbf{r} \cos \theta \quad (\text{A.3})$$

Pour $m \geq 0$ les harmoniques sphériques complexes $Y_l^m(\omega)$ où $l = 0, 1, 2, \dots$; $m = -l, \dots, +l$, sont définies par

$$Y_l^m(\omega) = (-)^m \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right)^{1/2} P_{lm}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (\text{A.4})$$

avec $i = \sqrt{-1}$, et pour $m < 0$ on a

$$Y_l^{-m}(\omega) = (-)^m Y_l^m(\omega)^* \quad (\text{A.5})$$

P_{lm} est la fonction de Legendre associée. A partir de cette définition, les premiers ordres des harmoniques sphériques de faible ordre, en coordonnées cartésiennes

s'écrivent comme [131] :

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (\text{A.6})$$

$$Y_1^{+1} = \frac{-1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{(x + iy)}{r} \quad (\text{A.7})$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \quad (\text{A.8})$$

$$Y_1^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{(x - iy)}{r} \quad (\text{A.9})$$

$$Y_2^{+2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \frac{(x + iy)^2}{r^2} \quad (\text{A.10})$$

$$Y_2^{+1} = \frac{-1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \frac{(x + iy)z}{r^2} \quad (\text{A.11})$$

$$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{(3z^2 - r^2)}{r^2} \quad (\text{A.12})$$

$$Y_2^{-1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \frac{(x - iy)z}{r^2} \quad (\text{A.13})$$

$$Y_2^{-2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \frac{(x - iy)^2}{r^2} \quad (\text{A.14})$$

La méthode est donc de développer notre fonction de réponse à l'aide de ces harmoniques sur une base $\hat{\chi}_\mu$. Puis on projette sur la représentation symétrique du groupe de rotation à l'aide d'un projecteur, noté \mathcal{P} , et la rotation $\mathbf{\Omega} = \phi\theta\chi$ est définie par les angles d'Euler. Pour cela nous devons d'abord définir ce que sont les matrices de rotation, D_{mn}^l où $l = 0, 1, 2, \dots$ et $m, n = -l, \dots, +l$, qui réalisent sous la rotation, la transformation des Y_{lm} du même l entre eux

$$Y_l^m(\omega') = \sum_{m'} D_{mm'}^l(\mathbf{\Omega}) Y_l^{m'}(\omega) \quad (\text{A.15})$$

avec $D_{mn}^l(\mathbf{\Omega})$ défini par

$$D_{mn}^l(\mathbf{\Omega}) = e^{-im\phi} d_{mn}^l(\theta) e^{-in\chi} \quad (\text{A.16})$$

où $d_{mn}^l(\theta) = D_{mn}^l(0\theta 0)$, est la fonction réelle qui représente la rotation de θ de Y .

Le projecteur que l'on utilise est défini par

$$\mathcal{P} \cdot = \frac{1}{8\pi^2} \iiint d\mathbf{\Omega} R(\mathbf{\Omega}) \cdot \quad (\text{A.17})$$

où R est la rotation selon un axe qui transforme un vecteur $\mathbf{a}(\mathbf{r})$ de la manière suivante :

$$(R(\mathbf{\Omega})\mathbf{a})(\mathbf{r}) = R(\mathbf{\Omega})(\mathbf{a}(R^{-1}\mathbf{r})) \quad (\text{A.18})$$

Ainsi, l'expression (A.15) peut se réécrire comme

$$R(\mathbf{\Omega})Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{m'} D_{mm'}^l(\mathbf{\Omega}) Y_l^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{A.19})$$

où $\hat{\mathbf{r}}$ est le vecteur unité selon la direction \mathbf{r} , avec $Y_l^m(\omega) = Y_l^m(\hat{\mathbf{r}})$.

On choisi la base orthogonale définie par

$$\hat{\chi}_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{e}_x + i\hat{e}_y) \quad (\text{A.20})$$

$$\hat{\chi}_0 = \hat{e}_z \quad (\text{A.21})$$

$$\hat{\chi}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{e}_x - i\hat{e}_y) \quad (\text{A.22})$$

De même, on a

$$R(\boldsymbol{\Omega})\hat{\chi}_\mu = \sum_{\mu'} D_{\mu\mu'}^1(\boldsymbol{\Omega})\hat{\chi}_{\mu'} \quad (\text{A.23})$$

A.1.1 Champs de vecteur

Considérons un champ de vecteur de la forme

$$\mathbf{a}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{a} \times \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{12}) \rangle \quad (\text{A.24})$$

où $\mathbf{r}_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ est la distance entre la particule 1 et la particule 2. On réécrit A.24 en le développant en harmoniques sphériques

$$\mathbf{a}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \sum_{\mu} a_{lm\mu}(r) \hat{\chi}_\mu Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{A.25})$$

où $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$ est le vecteur unitaire. À l'aide de (A.23) et (A.19), l'équation (A.25) se réécrit comme

$$\mathbf{a}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \sum_{\mu} a_{lm\mu}(r) \sum_{m'} \sum_{\mu'} D_{\mu\mu'}^1(\boldsymbol{\Omega}) D_{mm'}^l(\boldsymbol{\Omega}) \hat{\chi}_{\mu'} Y_l^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{A.26})$$

La projection réalisée par (A.17) transforme (A.26) en

$$\mathcal{P}\mathbf{a}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \sum_{\mu} a_{lm\mu}(r) \sum_{m'} \sum_{\mu'} \frac{1}{8\pi^2} \iiint D_{\mu\mu'}^1(\boldsymbol{\Omega}) D_{mm'}^l(\boldsymbol{\Omega}) \hat{\chi}_{\mu'} Y_l^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) d\boldsymbol{\Omega} \quad (\text{A.27})$$

en utilisant l'orthogonalité

$$\frac{1}{8\pi^2} \iiint d\boldsymbol{\Omega} D_{mn}(\boldsymbol{\Omega})^* D_{m'n'}^l(\boldsymbol{\Omega}) = \left(\frac{1}{2l+1} \right) \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (\text{A.28})$$

et la symétrie

$$D_{-m-n}^l(\boldsymbol{\Omega}) = (-1)^{m+n} D_{mn}^l(\boldsymbol{\Omega})^* \quad (\text{A.29})$$

qui, combinées, nous donnent la relation

$$\frac{1}{8\pi^2} \iiint D_{\mu\mu'}^1(\boldsymbol{\Omega}) D_{mm'}^l(\boldsymbol{\Omega}) d\boldsymbol{\Omega} = (-1)^{\mu+\mu'} \frac{1}{3} \delta_{l,1} \delta_{m,-\mu} \delta_{m',-\mu'} \quad (\text{A.30})$$

Ainsi

$$\mathcal{P}\mathbf{a}(\mathbf{r}) = \frac{1}{3} \sum_m (-1)^{-m} a_{1m-m}(r) \sum_{m'} (-1)^{-m'} \hat{\chi}_{-m'} Y_l^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{A.31})$$

$$= \frac{1}{3} \sum_m (-1)^{-m} a_{1m-m}(r) [\hat{\chi}_0 Y_1^0(\hat{\mathbf{r}}) - \hat{\chi}_1 Y_1^{-1}(\hat{\mathbf{r}}) - \hat{\chi}_{-1} Y_1^1(\hat{\mathbf{r}})] \quad (\text{A.32})$$

$$= \frac{1}{3} \sum_m (-1)^{-m} a_{1m-m}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \left[\hat{e}_z \frac{z}{r} + \frac{1}{2} (\hat{e}_x + i\hat{e}_y) \frac{(x - iy)}{r} + \frac{1}{2} (\hat{e}_x - i\hat{e}_y) \frac{(x + iy)}{r} \right] \quad (\text{A.33})$$

$$= \frac{1}{3} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sum_m (-1)^{-m} a_{1m-m}(r) \frac{(\hat{e}_x x + \hat{e}_y y + \hat{e}_z z)}{r} \quad (\text{A.34})$$

$$= \frac{1}{3} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sum_m (-1)^{-m} a_{1m-m}(r) \hat{\mathbf{r}} \quad (\text{A.35})$$

avec \hat{e}_x , \hat{e}_y et \hat{e}_z , les vecteurs unitaires respectivement selon x , y et z . Cette dernière relation se réduit à

$$\mathcal{P}\mathbf{a}(\mathbf{r}) = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sum_m (-1)^{-m} a_{1m-m}(r) \hat{\mathbf{r}} = \gamma_1(r) \hat{\mathbf{r}} \quad (\text{A.36})$$

Dans un fluide isotrope, le champ de vecteur de la forme $\mathbf{a}(r) = \langle \mathbf{a} \times \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{12}) \rangle$ est radial et peut donc être complètement déterminé par la fonction $\gamma_1(r)$.

A.1.2 Champ tensoriel de rang 2

Considérons que un champ tensoriel de vecteurs ou pseudo vecteurs \mathbf{a} et \mathbf{b} de la forme

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{a} \otimes \mathbf{b} \times \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{12}) \rangle \quad (\text{A.37})$$

La projection réalisée par A.17 transforme A.37, développé en harmoniques sphériques, en

$$\mathcal{P}\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \sum_{\mu} \sum_{\lambda} T_{lm\mu\lambda}(r) \sum_{m'} \sum_{\mu'} \sum_{\lambda'} \frac{1}{8\pi^2} \iiint D_{\mu\mu'}^1(\boldsymbol{\Omega}) D_{\lambda\lambda'}^{1*}(\boldsymbol{\Omega}) D_{mm'}^l(\boldsymbol{\Omega}) \hat{\chi}_{\mu'} \otimes \hat{\chi}_{\lambda'}^* Y_l^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) d\boldsymbol{\Omega} \quad (\text{A.38})$$

La relation d'orthogonalité s'écrit

$$\frac{1}{8\pi^2} \iiint D_{\mu\mu'}^1(\boldsymbol{\Omega}) D_{\lambda\lambda'}^{1*}(\boldsymbol{\Omega}) D_{mm'}^l(\boldsymbol{\Omega}) d\boldsymbol{\Omega} = (-1)^{\lambda+\lambda'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & l \\ \mu & -\lambda & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & l \\ \mu' & -\lambda' & m' \end{pmatrix} \quad (\text{A.39})$$

Ainsi, les seuls valeurs de l qui contribuent sont $l = 0, 1, 2$

$$\mathcal{P}\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^2 T_l(r) \sum_{m'} \sum_{\mu'} \sum_{\lambda'} (-1)^{\lambda'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & l \\ \mu' & -\lambda' & m' \end{pmatrix} \hat{\chi}_{\mu'} \otimes \hat{\chi}_{\lambda'}^* Y_l^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{A.40})$$

avec

$$T_l(r) = \sum_m \sum_\mu \sum_\lambda (-1)^\lambda \begin{pmatrix} 1 & 1 & l \\ \mu & -\lambda & m \end{pmatrix} T_{lm\mu\lambda}(r) \quad (\text{A.41})$$

or sachant que $\hat{\chi}_\lambda^* = (-1)^\lambda \hat{\chi}_{-\lambda}$, on a

$$\mathcal{P}\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^2 T_l(r) \sum_{m'} \sum_{\mu'} \sum_{\lambda'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & l \\ \mu' & \lambda' & m' \end{pmatrix} \hat{\chi}_{\mu'} \otimes \hat{\chi}_{\lambda'} Y_l^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{A.42})$$

Si \mathbf{a} et \mathbf{b} sont tous les deux des vecteurs ou des pseudo-vecteurs, le tenseur doit être complètement symétrique par rapport aux symétries planaires. Si l'un est un vecteur et l'autre un pseudo-vecteur, le tenseur est complètement anti-symétrique concernant les symétries planaires. Notons s le signe sous la transformation symétrie miroir $y \rightarrow -y$. Le premier cas donne $s = 1$ et le second $s = -1$. Étant donné que

$$\hat{\chi}_\mu \rightarrow \hat{\chi}_\mu^* = (-1)^\mu \hat{\chi}_{-\mu} \quad (\text{A.43})$$

et

$$Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) \rightarrow Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^m Y_l^{-m}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{A.44})$$

ce qui donne pour la projection

$$\begin{aligned} \mathcal{P}\mathbf{T}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \sum_{l=0}^2 T_l(r) \sum_{\lambda'} \sum_{\mu'} \sum_{m'} \left[\begin{pmatrix} 1 & 1 & l \\ \mu' & \lambda' & m' \end{pmatrix} \hat{\chi}_{\mu'} \otimes \hat{\chi}_{\lambda'} Y_l^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) \right. \\ &\quad \left. + s(-1)^{\mu'} (-1)^{\lambda'} (-1)^{m'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & l \\ \mu' & \lambda' & m' \end{pmatrix} \hat{\chi}_{-\mu'} \otimes \hat{\chi}_{-\lambda'} Y_l^{-m'}(\hat{\mathbf{r}}) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \sum_{l=0}^2 T_l(r) \sum_{\lambda'} \sum_{\mu'} \sum_{m'} \left[\begin{pmatrix} 1 & 1 & l \\ \mu' & \lambda' & m' \end{pmatrix} \hat{\chi}_{\mu'} \otimes \hat{\chi}_{\lambda'} Y_l^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) \right. \\ &\quad \left. + s(-1)^{\mu'} (-1)^{\lambda'} (-1)^{m'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & l \\ -\mu' & -\lambda' & -m' \end{pmatrix} \hat{\chi}_{\mu'} \otimes \hat{\chi}_{\lambda'} Y_l^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

Or

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & l \\ -\mu' & -\lambda' & -m' \end{pmatrix} = (-1)^l \begin{pmatrix} 1 & 1 & l \\ \mu' & \lambda' & m' \end{pmatrix} \quad (\text{A.47})$$

est nul sauf si $\mu' + \lambda' + m' = 0$, on obtient

$$\mathcal{P}\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{l=0}^2 T_l(r) \sum_{\lambda'} \sum_{\mu'} \sum_{m'} \hat{\chi}_{\mu'} \otimes \hat{\chi}_{\lambda'} Y_l^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) \left[\begin{pmatrix} 1 & 1 & l \\ \mu' & \lambda' & m' \end{pmatrix} + s(-1)^l \begin{pmatrix} 1 & 1 & l \\ \mu' & \lambda' & m' \end{pmatrix} \right] \quad (\text{A.48})$$

Nous allons nous restreindre au cas symétrique. Pour $s = 1$, on voit que le terme $l = 1$ ne contribue pas et

$$\mathcal{P}\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \mathbf{T}_0^s(\mathbf{r}) + \mathbf{T}_2^s(\mathbf{r}) \quad (\text{A.49})$$

$$= \sum_{l=0,2} T_l(r) \sum_{\mu'} \sum_{\lambda'} \sum_{m'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & l \\ \mu' & \lambda' & m' \end{pmatrix} \hat{\chi}_{\mu'} \otimes \hat{\chi}_{\lambda'} Y_l^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{A.50})$$

Si $l = 0$ on obtient

$$\mathbf{T}_0^s(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} T_0(r) \sum_{\mu'} \sum_{\lambda'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \mu' & \lambda' & 0 \end{pmatrix} \hat{\chi}_{\mu'} \otimes \hat{\chi}_{\lambda'} \quad (\text{A.51})$$

$$= \sqrt{\frac{1}{12\pi}} T_0(r) [\hat{\chi}_{-1} \otimes \hat{\chi}_1 - \hat{\chi}_0 \otimes \hat{\chi}_0 + \hat{\chi}_1 \otimes \hat{\chi}_{-1}] \quad (\text{A.52})$$

$$= -\sqrt{\frac{1}{12\pi}} T_0(r) [\hat{e}_x \otimes \hat{e}_x + \hat{e}_y \otimes \hat{e}_y + \hat{e}_z \otimes \hat{e}_z] \quad (\text{A.53})$$

$$= -\sqrt{\frac{1}{12\pi}} T_0(r) \mathbf{Id}_3 \quad (\text{A.54})$$

et pour $l = 2$ on obtient

$$\mathbf{T}_2^s(\mathbf{r}) = T_2(r) \sum_{\mu'} \sum_{\lambda'} \sum_{m'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ \mu' & \lambda' & m' \end{pmatrix} \hat{\chi}_{\mu'} \otimes \hat{\chi}_{\lambda'} Y_2^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{A.55})$$

$$\begin{aligned} &= T_2(r) \left[\frac{1}{\sqrt{5}} (\hat{\chi}_1 \otimes \hat{\chi}_1 Y_2^{-2}(\hat{\mathbf{r}}) + \hat{\chi}_{-1} \otimes \hat{\chi}_{-1} Y_2^2(\hat{\mathbf{r}})) \right. \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{10}} ((\hat{\chi}_1 \otimes \hat{\chi}_0 + \hat{\chi}_0 \otimes \hat{\chi}_1) Y_2^{-1}(\hat{\mathbf{r}}) + (\hat{\chi}_{-1} \otimes \hat{\chi}_0 + \hat{\chi}_0 \otimes \hat{\chi}_{-1}) Y_2^1(\hat{\mathbf{r}})) \\ &\quad \left. + \frac{1}{\sqrt{30}} (\hat{\chi}_{-1} \otimes \hat{\chi}_1 + 2\hat{\chi}_0 \otimes \hat{\chi}_0 + \hat{\chi}_1 \otimes \hat{\chi}_{-1}) Y_2^0(\hat{\mathbf{r}}) \right] \quad (\text{A.56}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= T_2(r) \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{1}{r^2} \left[(\hat{e}_x \otimes \hat{e}_x - \hat{e}_y \otimes \hat{e}_y)(x^2 - y^2) + (\hat{e}_z \otimes \hat{e}_z - \frac{1}{3} \mathbf{Id}_3)(3z^2 - r^2) \right. \\ &\quad \left. + 2(\hat{e}_x \otimes \hat{e}_y + \hat{e}_y \otimes \hat{e}_x)xy + 2(\hat{e}_x \otimes \hat{e}_z + \hat{e}_z \otimes \hat{e}_x)xz + 2(\hat{e}_y \otimes \hat{e}_z + \hat{e}_z \otimes \hat{e}_y)yz \right] \\ &= T_2(r) \sqrt{\frac{1}{24\pi}} \left[\frac{3}{r^2} (\hat{e}_x \otimes \hat{e}_x x^2 + \hat{e}_y \otimes \hat{e}_y y^2 + \hat{e}_z \otimes \hat{e}_z z^2 + (\hat{e}_x \otimes \hat{e}_y + \hat{e}_y \otimes \hat{e}_x)xy \right. \\ &\quad \left. + (\hat{e}_x \otimes \hat{e}_z + \hat{e}_z \otimes \hat{e}_x)xz + (\hat{e}_y \otimes \hat{e}_z + \hat{e}_z \otimes \hat{e}_y)yz) - \mathbf{Id}_3 \right] \quad (\text{A.57}) \end{aligned}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{24\pi}} T_2(r) (3\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{Id}_3) \quad (\text{A.58})$$

Si l'on pose $\Theta_0(r) = -\sqrt{\frac{1}{12\pi}} T_0(r)$ et $\Theta_2(r) = \sqrt{\frac{1}{24\pi}} T_2(r)$, l'expression (A.49) s'écrit alors

$$\mathcal{P}\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \Theta_0(r) \mathbf{Id}_3 + \Theta_2(r) (3\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{Id}_3) \quad (\text{A.59})$$

On peut réécrire l'expression précédente, en définissant

$$\Theta_L(r) = \Theta_0(r) + 2\Theta_2(r) \quad (\text{A.60})$$

$$\Theta_T(r) = \Theta_2(r) - \Theta_0(r) \quad (\text{A.61})$$

on obtient

$$\mathcal{P}\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \Theta_L(r)\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}} + \Theta_T(r)(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{Id}_3) \quad (\text{A.62})$$

Dans un fluide isotrope, le champ tensoriel de vecteurs ou pseudo vecteurs de la forme $\langle \mathbf{a} \otimes \mathbf{b} \times \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{12}) \rangle$ a deux composantes l'une radiale et l'autre tangentielle. Il peut donc être complètement déterminé par deux fonctions $\Theta_L(r)$ et $\Theta_T(r)$.

Bibliographie

- [1] G. Gompper, T. Ihle, D. M. Kroll, and R. G. Winkler. Multi-particle collision dynamics : A particle-based mesoscale simulation approach to the hydrodynamics of complex fluids. 221 :1–87, 2009.
- [2] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annals of Physics (Leipzig)*, 1905.
- [3] M. Smoluchowski. Essai d’une théorie du mouvement brownien et de milieux troubles. *Bull. Int. Acad. Sc. Crac.*, pages 577–602, 1906.
- [4] M. Smoluchowski. Sur le chemin moyen parcouru par les molécules d’un gaz et sur son rapport avec la théorie de la diffusion. *Bull. Int. Acad. Sc. Crac.*, pages 202–213, 1906.
- [5] M. S. Green. Markoff random processes and the statistical mechanics of time dependent phenomena. ii. irreversible processes in fluids. *J. Chem. Phys.*, 22(3), 1954.
- [6] M. S. Green. Comment on a paper of mori on time-correlation expressions for transport properties. *Phys. Rev.*, 119 :829–830, 1960.
- [7] R. Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *J. Phys. Soc. Jpn*, 12 :570–586, 1957.
- [8] R. Kubo. *Lecture in theoretical physics*, volume 1. Interscience, New York, w. brittin edition.
- [9] S. Chapman et T. G. Cowling. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Cambridge University Press, 1970.
- [10] S. Chandrasekhar. Stochastic problems in physics and astronomy. *Rev. Mod. Phys.*, 15 :1–89, 1943.
- [11] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Decay of the velocity autocorrelation function. *Phys. Rev. A*, 1 :18–21, 1970.
- [12] J. R. Dorfman and E. G. D. Cohen. Velocity correlation functions in two and three dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 25 :1257–1260, 1970.
- [13] J. R. Dorfman and E. G. D. Cohen. Velocity-correlation functions in two and three dimensions : Low density. *Phys. Rev. A*, 6 :776–790, 1972.
- [14] J. R. Dorfman and E. G. D. Cohen. Velocity-correlation functions in two and three dimensions. ii. higher density. *Phys. Rev. A*, 12 :292–316, 1975.
- [15] M. Theodosopulu and P. Resibois. Kinetic approach to the long-time behaviour in fluids : Iii. the one-particle propagator. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 82(1) :47–71, 1976.

- [16] M. H. Ernst, E. H. Hauge, and J. M. J. van Leeuwen. Asymptotic time behavior of correlation functions. *Phys. Rev. Lett.*, 25 :1254–1256, 1970.
- [17] M. H. Ernst, E. H. Hauge, and J. M. J. van Leeuwen. Asymptotic time behavior of correlation functions. i. kinetic terms. *Phys. Rev. A*, 4 :2055–2065, 1971.
- [18] M.H. Ernst, E.H. Hauge, and J.M.J. van Leeuwen. Asymptotic time behavior of correlation functions. iii. local equilibrium and mode-coupling theory. *Journal of Statistical Physics*, 15(1) :23–58, 1976.
- [19] K. Kawasaki. Long time behavior of the velocity autocorrelation function. *Physics Letters A*, 32(6) :379–380, 1970.
- [20] R. Zwanzig, K. S. J. Nordholm, and W. C. Mitchell. Memory effects in irreversible thermodynamics : Corrected derivation of transport equations. *Phys. Rev. A*, 5 :2680–2682, 1972.
- [21] D. Bedeaux and P. Mazur. Renormalization of the diffusion coefficient in a fluctuating fluid i. *Physica*, 73(3) :431–458, 1974.
- [22] P. Mazur and D. Bedeaux. Renormalization of the diffusion coefficient in a fluctuating fluid ii. *Physica*, 75(1) :79 – 99, 1974.
- [23] R. Zwanzig and M. Bixon. Hydrodynamic theory of the velocity correlation function. *Phys. Rev. A*, 2 :2005–2012, 1970.
- [24] A. Widom. Velocity fluctuations of a hard-core brownian particle. *Phys. Rev. A*, 3 :1394–1396, 1971.
- [25] D. Forster, D. R. Nelson, and M. J. Stephen. Long-time tails and the large-eddy behavior of a randomly stirred fluid. *Phys. Rev. Lett.*, 36 :867–870, 1976.
- [26] Y. Pomeau and P. Resibois. Time dependent correlation functions and mode-mode coupling theories. *Physics Reports*, 19(2) :63–139, 1975.
- [27] J. Meixner. *Statistical Mechanics of Equilibrium and Non-equilibrium : Proceedings*. North-Holland Publishing Company, 1965.
- [28] R. Zwanzig. *Lectures in Theoretical Physics*. Number v. 4 in Lectures in theoretical physics. Interscience Publishers., 1961.
- [29] L. Bocquet. From a Stochastic to a Microscopic Approach to Brownian Motion. *Acta Physica Polonica B*, 29 :1551, 1998.
- [30] C. Tannoudji. *Mouvement Brownien, reponses lineaires, equations de Mori et fonctions de correlation*. Lecons du Collège de France, 1977-1978.
- [31] R. Zwanzig. *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Oxford University Press, USA, 2001.
- [32] N. Wax. *Selected papers on noise and stochastic processes*. Dover books on intermediate and advanced mathematics. Dover Publications, 1954.
- [33] H. Mori. Transport, collective motion, and brownian motion. *Prog. Theor. Phys.*, 33(3) :423–455, 1965.

- [34] R. Zwanzig. Problems in nonlinear transport theory. In L. Garrido, editor, *Systems Far from Equilibrium*, volume 132 of *Lecture Notes in Physics*, pages 198–225. Springer Berlin Heidelberg, 1980.
- [35] D. J. Evans and G. Morriss. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*. Cambridge University Press, second edition, 2008. Cambridge Books Online.
- [36] H. Graber. *Projection Operator Techniques in Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Springer Verlag, Berlin, 1982.
- [37] A. J. Chorin, O. H. Hald, and R. Kupferman. Optimal prediction and the Mori-Zwanzig representation of irreversible processes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(7) :2968–2973, 2000.
- [38] A. J. Chorin, O. H. Hald, and R. Kupferman. Optimal prediction with memory. *Physica D*, 166, 2001.
- [39] W. Just, K. Gelfert, N. Baba, A. Riegert, and H. Kantz. Elimination of fast chaotic degrees of freedom : On the accuracy of the born approximation. *Journal of Statistical Physics*, 112(1-2) :277–292, 2003.
- [40] W. Just, H. Kantz, C. Rödenbeck, and M. Helm. Stochastic modelling : replacing fast degrees of freedom by noise. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 34(15) :3199, 2001.
- [41] P. Español and H. C. Öttinger. On the interpretation of random forces derived by projection operators. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 90 :377–385, 1993.
- [42] J. T. Hynes. Transient initial condition effects for brownian particle motion. *The Journal of Chemical Physics*, 59(7), 1973.
- [43] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic, New York, 1986.
- [44] J. G. Kirkwood. The statistical mechanical theory of transport processes i. general theory. *The Journal of Chemical Physics*, 14(3), 1946.
- [45] P. Español and I. Zuniga. Force autocorrelation function in brownian motion theory. *The Journal of Chemical Physics*, 98(1) :574–580, 1993.
- [46] F. Ould-Kaddour and D. Levesque. Determination of the friction coefficient of a brownian particle by molecular-dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 118(17) :7888–7891, 2003.
- [47] P. Mazur and I. Oppenheim. Molecular theory of brownian motion. *Physica*, 50(2) :241 – 258, 1970.
- [48] J. D. Bernal. The bakerian lecture, 1962. the structure of liquids. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 280(1382) :299–322, 1964.
- [49] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6), 1953.

- [50] T. Wainwright B. Alder. *Transport processes in statistical mechanics*. Interscience Publishers, New York, ed. i. prigogine edition, 1958.
- [51] A. Rahman. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Phys. Rev.*, 136 :A405–A411, 1964.
- [52] F. Feil, S. Naumov, J. Michaelis, R. Valiullin, D. Enke, J. Karger, and C. Brauchle. Single-particle and ensemble diffusivities. test of ergodicity. *Angewandte Chemie*, 124(5) :1178–1181, 2012.
- [53] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*. Computational science series. Elsevier Science, 2001.
- [54] L. Verlet. Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159 :98–103, 1967.
- [55] P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publ. Clarendon Press, 1989.
- [56] I. T. Todorov, W. Smith, K. Trachenko, and M. T. Dove. Dlpoly 3 : new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism. *J. Mater. Chem.*, 16 :1911–1918, 2006.
- [57] B. Guillot. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. *Journal of Molecular Liquids*, 101(1 - 3) :219 – 260, 2002. Molecular Liquids. Water at the New Millenium.
- [58] C. Vega, J. L. F. Abascal, M. M. Conde, and J. L. Aragones. What ice can teach us about water interactions : a critical comparison of the performance of different water models. *Faraday Discuss.*, 141 :251–276, 2009.
- [59] William L. Jorgensen, Jayaraman Chandrasekhar, Jeffry D. Madura, Roger W. Impey, and Michael L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79(2), 1983.
- [60] J. L. F. Abascal and C. Vega. A general purpose model for the condensed phases of water : Tip4p/2005. *The Journal of Chemical Physics*, 123(23), 2005.
- [61] L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, and J. M. Martínez. Packmol : A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30(13) :2157–2164, 2009.
- [62] S. Melchionna, G. Ciccotti, and B. Lee Holian. Hoover npt dynamics for systems varying in shape and size. *Molecular Physics*, 78(3) :533–544, 1993.
- [63] W. G. Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31 :1695–1697, 1985.
- [64] T. J. Marrone and K. M. Merz. Molecular recognition of potassium ion by the naturally occurring antibiotic ionophore nonactin. *Journal of the American Chemical Society*, 114(19) :7542–7549, 1992.
- [65] J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, and J. VandeVondele. cp2k : atomistic simulations of condensed matter systems. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, 4(1) :15–25, 2014.

- [66] S. Tazi, J. J. Molina, B. Rotenberg, P. Turq, R. Vuilleumier, and M. Salanne. A transferable ab initio based force field for aqueous ions. *The Journal of Chemical Physics*, 136(11), 2012.
- [67] L. X. Dang and C. Tsun-Mei. Molecular dynamics study of water clusters, liquid, and liquid–vapor interface of water with.. *Journal of Chemical Physics*, 106(19) :8149, 1997.
- [68] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of Chemical Physics*, 126(1), 2007.
- [69] H. E. Fischer, A. C. Barnes, and P. S. Salmon. Neutron and x-ray diffraction studies of liquids and glasses. *Reports on Progress in Physics*, 69(1) :233, 2006.
- [70] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, 165 :201–214, 1968.
- [71] T. M. Chang, K. A. Peterson, and L. X. Dang. Molecular dynamics simulations of liquid, interface, and ionic solvation of polarizable carbon tetrachloride. *The Journal of Chemical Physics*, 103(17) :7502–7513, 1995.
- [72] Z. Steinczinger and L. Pusztai. Comparison of the tip4p-2005, swm4-dp and bk3 interaction potentials of liquid water with respect to their consistency with neutron and x-ray diffraction data of pure water. *Condensed Matter Physics*, 16(4) :43604 :1–8, 2013.
- [73] C. Vega, C. McBride, E. Sanz, and J. L. F. Abascal. Radial distribution functions and densities for the SPC/E, TIP4P and TIP5P models for liquid water and ices Ih, Ic, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, XI and XII. *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*, 7 :1450, 2005.
- [74] J.-C. Soetens, G. Jansen, and C. Millot. Molecular dynamics simulation of liquid ccl4 with a new polarizable potential model. *Molecular Physics*, 96(7) :1003–1012, 1999.
- [75] J. DeZwaan and J. Jonas. Experimental evidence for the rough hard sphere model of liquids by high pressure nmr. *The Journal of Chemical Physics*, 62(10), 1975.
- [76] C. Vega and J. L. F. Abascal. Simulating water with rigid non-polarizable models : a general perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :19663–19688, 2011.
- [77] P. G. Debenedetti. Supercooled and glassy water. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(45) :R1669, 2003.
- [78] B. J. Zwolinski and L. D. Eicher. High-precision viscosity of supercooled water and analysis of the extended range temperature coefficient. *The Journal of Physical Chemistry*, 75(13) :2016–2024, 1971.
- [79] A. Carof, R. Vuilleumier, and B. Rotenberg. Two algorithms to compute projected correlation functions in molecular simulations. *Journal of Chemical Physics*, 140 :124103, 2014.

- [80] F. B. Usabiaga, X. Xie, R. Delgado-Buscalioni, and A. Donev. The Stokes-Einstein relation at moderate Schmidt number. *The Journal of Chemical Physics*, 139(21) :214113, 2013.
- [81] R. F. A. Dib F. Ould-Kaddour et D. Levesque. *Phys. Rev. E.*, 74, 2006.
- [82] N. Corngold. Behavior of Autocorrelation Functions. *Phys. Rev. A*, 6(4) :1570–1573, 1972.
- [83] S. D. Poisson. Memoire sur les mouvements simultanes d’un pendule et de l’aire environnant. *Mem. Ac. Sci. Paris*, 11 :521–565, 1832.
- [84] G. E. Green. V. researches on the vibration of pendulums in fluid media. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 13 :54–62, 1835.
- [85] G. G. Stokes. On the theories of internal friction of the fluids in motion. *Trans. Cambridge Philos. Soc.*, 8 :287–319, 1845.
- [86] G. G. Stokes. On the effect of the internal friction of the fluids on the motion of the pendulum. *Trans. Cambridge Philos. Soc.*, 9 :8–106, 1851.
- [87] J. Boussinesq. Sur la resistance qu’oppose un liquide indefini en repos. *C. R. Acad. Sci.*, 100 :935–937, 1885.
- [88] J. Boussinesq. *Applications L’etude des potentiels*. Blanchard, Paris, 1903.
- [89] J. Boussinesq. *Theorie analytique de la chaleur, II*. Gauthiers-Villars, Paris, re-edition 1969 edition, 1903.
- [90] A. B. Basset. *Treatrise on hydrodynamics*. Bell, London, 1888.
- [91] A. B. Basset. On the motion of a sphere in a viscous liquid. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 179 :43–63, 1888.
- [92] T. Franosch, M. Grimm, M. Belushkin, F. M. Mor, G. Foffi, L. Forr, and S. Jeney. Resonances arising from hydrodynamic memory in Brownian motion. *Nature*, 478(7367) :85–88, 2011.
- [93] T. S. Chow and J. J. Hermans. Effect of inertia on the brownian motion of rigid particles in a viscous fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 56(6), 1972.
- [94] L. Bocquet and J.-L. Barrat. Hydrodynamic boundary conditions and correlation functions of confined fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 70(18) :2726–2729, 1993.
- [95] L. Bocquet and J.-L. Barrat. Hydrodynamic boundary conditions, correlation functions, and Kubo relations for confined fluids. *Phys. Rev. E*, 49(4) :3079–3092, 1994.
- [96] L. Bocquet and J.-L. Barrat. Flow boundary conditions from nano to micro scales. *Soft Matter*, 3(6) :685–693, 2007.
- [97] J. R. Schmidt and J. L. Skinner. Hydrodynamic boundary conditions, the Stokes Einstein law, and long-time tails in the Brownian limit. *The Journal of Chemical Physics*, 119(15) :8062–8068, 2003.
- [98] G. Rickayzen, A. C. Braka, S. Pieprzyk, and D. M. Heyes. Single particle force distributions in simple fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 137(9) :094505–094505–11, 2012.

- [99] G. Rickayzen and D. M. Heyes. The force distribution probability function for simple fluids by density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 138(8) :084509–084509–7, 2013.
- [100] T. Keyes and Irwin Oppenheim. Bilinear hydrodynamics and the stokes-einstein law. *Phys. Rev. A*, 8 :937–949, 1973.
- [101] J. T. Hynes, R. Kapral, and M. Weinberg. Microscopic theory of brownian motion : Mori friction kernel and langevin-equation derivation. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 80(2) :105 – 127, 1975.
- [102] J. R. Mehafeey and Robert I. Cukier. Kinetic-theory derivation of the stokes-einstein law. *Phys. Rev. Lett.*, 38 :1039–1042, 1977.
- [103] F. Ould-Kaddour and D. Levesque. Molecular-dynamics investigation of tracer diffusion in a simple liquid : Test of the Stokes-Einstein law. *Phys. Rev. E.*, 63(1) :011205, 2001.
- [104] Z. Li. Critical particle size where the stokes-einstein relation breaks down. *Phys. Rev. E*, 80 :061204, 2009.
- [105] T. Yamaguchi, T. Matsuoka, and S. Koda. Molecular dynamics simulation study on the transient response of solvation structure during the translational diffusion of solute. *The Journal of Chemical Physics*, 122(1), 2005.
- [106] F. J. Zerilli. Tensor harmonics in canonical form for gravitational radiation and other applications. *Journal of Mathematical Physics*, 11(7), 1970.
- [107] H. Hasimoto. On the periodic fundamental solutions of the stokes equations and their application to viscous flow past a cubic array of spheres. *Journal of Fluid Mechanics*, 5 :317–328, 1959.
- [108] C. Pozrikidis. Computation of periodic green’s functions of stokes flow. *Journal of Engineering Mathematics*, 30(1-2) :79–96, 1996.
- [109] C. Pozrikidis. *A Practical Guide to Boundary Element Methods with the Software Library BEMLIB*. CRC Press, 2002.
- [110] M. Fushiki. System size dependence of the diffusion coefficient in a simple liquid. *Phys. Rev. E*, 68(2) :021203, 2003.
- [111] L. Bocquet and J.-L. Barrat. Hydrodynamic boundary conditions, correlation functions, and kubo relations for confined fluids. *Phys. Rev. E*, 49 :3079–3092, 1994.
- [112] P. M. Reis, R. A. Ingale, and M. D. Shattuck. Crystallization of a quasi-two-dimensional granular fluid. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :258001, 2006.
- [113] P. M. Reis, R. A. Ingale, and M. D. Shattuck. Caging dynamics in a granular fluid. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :188301, 2007.
- [114] P. M. Reis, R. A. Ingale, and M. D. Shattuck. Forcing independent velocity distributions in an experimental granular fluid. *Phys. Rev. E*, 75 :051311, 2007.

- [115] John D. Weeks, David Chandler, and Hans C. Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 54(12), 1971.
- [116] G. N. Milstein. *Numerical Integration of Stochastic Differential Equations*. Environmental Science and Technology. Springer, 1995.
- [117] P. E. Kloeden and E. Platen. *Numerical Solution of Stochastic Differential Equations*. Applications of mathematics : stochastic modelling and applied probability. Springer, 1992.
- [118] E. Vanden-Eijnden and G. Ciccotti. Second-order integrators for langevin equations with holonomic constraints. *Chemical Physics Letters*, 429(1-3) :310 – 316, 2006.
- [119] A. Brunger, C. L. Brooks, and M. Karplus. Stochastic boundary conditions for molecular dynamics simulations of {ST2} water. *Chemical Physics Letters*, 105(5) :495 – 500, 1984.
- [120] P. Liu, E. Harder, and B. J. Berne. On the calculation of diffusion coefficients in confined fluids and interfaces with an application to the liquid-vapor interface of water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(21) :6595–6602, 2004.
- [121] Peter G. Wolynes. Molecular theory of solvated ion dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 68(2) :473–483, 2008.
- [122] J. Lascombe. *Molecular Motions in Liquids : Proceedings of the 24th Annual Meeting of the Société de Chimie Physique Paris-Orsay, 2–6 July 1972*. Springer Netherlands, 2012.
- [123] R. W. Impey, P. A. Madden, and I. R. McDonald. Hydration and mobility of ions in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(25) :5071–5083, 1983.
- [124] Y. Marcus. Are ionic stokes radii of any use? *Journal of Solution Chemistry*, 41(11) :2082–2090, 2012.
- [125] E. R. Nightingale. Phenomenological theory of ion solvation. effective radii of hydrated ions. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(9) :1381–1387, 1959.
- [126] S. Tazi, A. Botan, M. Salanne, V. Marry, P. Turq, and B. Rotenberg. Diffusion coefficient and shear viscosity of rigid water models. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(28) :284117, 2012.
- [127] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals : An Introduction to Modern Structural Chemistry*. George Fisher Baker Non-Resident Lecture Series. Cornell University Press, 1960.
- [128] P. Debye. A Method for the Determination of the Mass of Electrolytic Ions. *The Journal of Chemical Physics*, 1(1) :13–16, 1933.
- [129] S. Durand Vidal, J. P. Simonin, P. Turq, and O. Bernard. Acoustophoresis Revisited. 1. Electrolyte Solutions. *J. Phys. Chem.*, 99(17) :6733–6738, 1995.

-
- [130] V. Marry, J.-F. Dufrêche, M. Jardat, and P. Turq. Equilibrium and electrokinetic phenomena in charged porous media from microscopic and mesoscopic models : electro-osmosis in montmorillonite. *Molecular Physics*, 101(20) :3111–3119, 2003.
- [131] C. G. Gray and K. E. Gubbins. *Theory of Molecular Fluids : Fundamentals*. Number v. 1 in International series of monographs on chemistry. Clarendon Press, 1984.